

Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer

**DINÂMICA E COMPORTAMENTO DO COBRE EM AMBIENTES
AQUÁTICOS URBANOS: INFLUÊNCIA DE FATORES GEOQUÍMICOS E DE
SULFETOS SOLÚVEIS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências. Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

**CURITIBA
2006**

AGRADECIMENTOS

A minha família por seu apoio e incentivo;

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pela oportunidade junto ao seu grupo de pesquisa e pela orientação deste trabalho;

Aos companheiros do Grupo de Química Ambiental (GQA) em especial à Alessandra Tonietto, Daniele Schnitzler, Ellen Prestes, Sueli Quinaia e Vanessa Egea dos Anjos por seus gestos solidários;

Aos professores e alunos do LabQAM – UFPR, meus queridos amigos;

A todos os meus amigos pelo carinho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR pela oportunidade;

Aos professores do Departamento de Química da UFPR Gilberto Abate, Lauro Camargo Dias Júnior e Patricio Guillermo Peralta-Zamora pela participação nas bancas de qualificação e de defesa deste trabalho.

Aos professores Jarbas José Rodrigues Rohwedder (UNICAMP) e Jurandir Rodrigues de Souza (UnB) pela participação na banca de defesa deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa pelo respaldo durante meu afastamento;

Ao Núcleo Interdisciplinar de Meio Ambiente e Desenvolvimento (NIMAD) – UFPR

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Distribuição e Especiação do Cobre no Ambiente Aquático.....	4
1.2 Aporte e Dinâmica de Sulfeto em Águas Naturais.....	8
1.3 Determinação de Cobre e Sulfetos em Águas Naturais.....	12
1.4 Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida por Espectroscopia de Fluorescência Molecular	15
1.5 Emprego de Modelos Computacionais para Especiação Química	18
2. OBJETIVOS.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Coleta e Amostragem.....	23
3.2 Locais de Amostragem.....	25
3.3 Digestão de Amostras.....	30
3.4 Distribuição e Especiação do Cobre.....	31
3.5 Determinação de CuS.....	33
3.6 Parâmetros Aquáticos.....	34
3.7 Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Implantação do Método para Avaliar a Contribuição dos Sulfetos Solúveis na Complexação do Cobre.....	36
4.1.1 Comportamento dos Complexos Cu–MOD Frente à Variação de pH.....	42
4.1.2 Construção de Curvas Analíticas.....	43

4.2 Determinação de Cobre por Voltametria.....	45
4.2.1 Determinação de Cu-lábil.....	46
4.3 Caracterização dos Rios Estudados.....	51
4.4 Distribuição do Cobre nos Rios Estudados.....	56
4.5 Contribuição dos Sulfetos Solúveis na Especiação do Cobre.....	63
4.6 Caracterização da MOD Natural Empregando Fluorescência.....	68
4.7 Cálculos de Especiação a Partir de Programa Computacional Baseado no Equilíbrio Químico.....	79
5. CONCLUSÕES.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das interações do metal na coluna d'água. Adaptado de Twiss <i>et. al.</i> , 2001.....	04
Figura 2. Espectros de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtidos para matéria orgânica dissolvida natural e para diferentes frações húmicas ($\lambda = 18$ nm). (Peuravuori <i>et al.</i> , 2002).....	07
Figura 3. Localização dos pontos de amostragem na Região Metropolitana de Curitiba.....	26
Figura 4. Foto do ponto de coleta – Rio Iguaçu (São José dos Pinhais).....	27
Figura 5. Foto do ponto de coleta – Rio Belém (Curitiba, Prado Velho)	27
Figura 6. Foto do ponto de coleta – Rio Barigüi (Cidade Industrial de Curitiba)	28
Figura 7. Foto do ponto de coleta – Rio Irai (Pinhais)	29
Figura 8. Resumo esquemático dos procedimentos analíticos empregados na determinação do cobre por Voltametria.....	32
Figura 9. Representação esquemática do procedimento de titulação ácida para identificação dos complexos de sulfeto (Adaptado a partir de Luther III <i>et al.</i> , 1996 e Rozan <i>et al.</i> , 1999a).....	34
Figura 10. Voltamogramas obtidos para determinação de sulfetos em amostras naturais por Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada (VRCOQ).....	37
Figura 11. Voltamogramas para determinação do cobre em amostras de água por Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD) durante titulação ácida.....	38
Figura 12. . Curvas analíticas para determinação de sulfeto, obtidas por VRCOQ durante titulação ácida. (a) pH 5,0 (b) pH 2,8.....	44
Figura 13. Voltamogramas obtidos na determinação de cobre total dissolvido (CuTD) por VRAPD em amostra do Rio Barigüi.....	45
Figura 14. Curva de adição padrão para determinação da concentração de CuTD em amostra do Rio Barigüi.....	46
Figura 15. (a) titulação de amostra do Rio Belém com solução padrão de cobre; (b) pontos lineares finais da titulação.....	47
Figura 16. Gráfico obtido na determinação da capacidade de complexação (considerando 1 classe de sítios) para amostra do Rio Belém. Aplicação da linearização de Ruzic relacionando-se CuLábil/CuLigado (mol L^{-1}) e CuLábil (mol L^{-1}).....	48

Figura 17. Gráfico demonstrando as constantes de estabilidade condicional para os complexos presentes nas amostras dos rios estudados.....	50
Figura 18. Gráfico ternário referente à distribuição relativa do cobre entre as formas: particulada (Cup), ligada (complexada solúvel CuL) e lábil (CuLab), nas amostras dos quatro rios estudados.....	59
Figura 19. Gráfico relacionando coeficientes de partição do cobre (K_D) em função dos valores de sólidos suspensos totais (SST) (mg L^{-1}).....	61
Figura 20. Gráfico representando a especiação do cobre para amostras do Rio Belém.....	64
Figura 21. Gráfico representando a especiação do cobre para amostras do Rio Iguaçu.....	65
Figura 22. Gráfico representando a especiação do cobre para amostras do Rio Irai.....	66
Figura 23. Gráfico representando a especiação do cobre para amostras do Rio Barigüi.....	67
Figura 24. Espectros de fluorescência molecular – modo de emissão – para amostras filtradas ($0,45 \mu\text{m}$) dos rios Belém, Iguaçu, Barigüi e Irai. $\lambda_{\text{exc}}=330 \text{ nm}$	69
Figura 25. Espectros de fluorescência molecular – modo sincronizado – para amostras filtradas ($0,45 \mu\text{m}$) dos rios Iguaçu; Belém; Barigüi; Irai. ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$).....	70
Figura 26. Espectros de fluorescência molecular – modo de emissão - para amostra filtrada ($0,45 \mu\text{m}$) do Rio Iraí titulada com cobre. $\lambda_{\text{exc}}=330 \text{ nm}$	72
Figura 27. Curva de supressão de fluorescência para a matéria orgânica dissolvida, dos rios em estudo, frente ao cobre. Modalidade emissão ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 330/425 \text{ nm}$).....	73
Figura 28. Curva de supressão de fluorescência para amostras dos rios (a) Belém e (b) Iguaçu frente ao cobre. Modalidade emissão ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 330/450 \text{ nm}$). Ajuste aplicação do modelo de Ryan e Weber (1982a).....	74
Figura 29. Gráficos representativos da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostras filtradas ($0,45 \mu\text{m}$) dos rios Iguaçu e Belém, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$).....	76
Figura 30. Gráfico representativo da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostras filtradas ($0,45 \mu\text{m}$) do Rio Irai, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$).....	76
Figura 31. Gráfico representativo da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostra filtrada ($0,45 \mu\text{m}$) do Rio Barigui, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$).....	77
Figura 32. Página inicial do programa MineqL+, versão 4.5, para seleção dos componentes do meio em estudo.....	79

LISTA DE TABELAS

1. Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água doce. Fontes: OHM/TAD, 2000; WHO, 1998.....	03
2. Estados de oxidação do enxofre em compostos inorgânicos (Baird, 2002).....	09
3. Relação dos principais sulfetos metálicos que sofrem dissociação durante o procedimento de titulação ácida das amostras de águas naturais.....	14
4. Variação da corrente em função do pH para soluções de cobre, concentrações de 1 / 2,5 / 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ajuste de força iônica com KNO_3 0,1 mol L^{-1} ; $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$, empregando-se VRAPD.....	40
5. Valores de concentração para sítios ligantes [L] e da constante de estabilidade condicional ($\log K_{\text{CuL}}$), obtidos a partir da aplicação do modelo de linearização de Ruzic.....	49
6. Valores de temperatura registrados durante o período de coleta.....	52
7. Principais parâmetros aquáticos determinados nas amostras dos rios durante o período de coleta.....	53
8. Resultados obtidos para a distribuição e especiação do cobre em amostras representativas dos rios estudados.....	56
9. Regiões do espectro que apresentam fluorescência para as amostras dos quatro rios estudados na modalidade sincronizada.....	71
10. Valores obtidos para I_{ML} , K e C_L a partir da aplicação do modelo de Ryan e Weber (1982a) para os resultados obtidos durante titulação das amostras naturais.....	75
11. Regiões de supressão nos espectros de fluorescência durante as titulações da MOD com Cu^{2+} para os rios estudados.....	78
12. Resultados obtidos para a especiação do cobre através do Programa MineqL+ versão 4.5.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
Bar	Rio Barigüi
Bel	Rio Belém
CG	Cromatografia em fase gasosa
CL50	Concentração Letal 50%
COD	Carbono orgânico dissolvido
COMEC	Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CT50	Concentração Tóxica 50%
CuL	Cobre complexado
Culábil	Cobre na forma lábil
Cup	Cobre na fração particulada
CuTD	Cobre Total Dissolvido
CuTR	Cobre Total Recuperável
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFC	Detecção por Fotometria de Chama
DFI	Detecção por Fotoionização
E	Potencial
ECP	Efeito de concentração de partículas
E _{dep}	Potencial de deposição (voltametria)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
IG	Rio Iguaçu
IR	Rio Iraí
IV	Infravermelho
K	Constante
K _D	Coeficiente de partição
L	Ligante
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
NFT	Unidades nefelométricas de turbidez
NIST	U.S. National Institute of Standards and Technology
OD	Oxigênio dissolvido
pH _{PCZ}	pH no ponto de carga zero

PUC	Pontifícia Universidade Católica
PVC	Cloreto de polivinila (Polivinyll chloride)
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Estado do Paraná
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas
SMDE	Static Mercury Drop Electrode
SST	Sólidos suspensos totais
SUDERHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
T	Temperatura
TAA	Tampão Antioxidante Alcalino
t_{dep}	Tempo de deposição
UFPR	Universidade Federal do Paraná
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-visível
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VRA	Voltametria de redissolução anódica
VRAPD	Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial
VRCOQ	Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada
WHO	World Health Organization
λ	Comprimento de onda

RESUMO

A dinâmica e a especiação do cobre foram avaliadas neste trabalho, a partir de amostras de águas superficiais coletadas em diferentes pontos da região Metropolitana de Curitiba. Os locais de amostragem foram selecionados buscando uma variedade de níveis de urbanização na Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, que inclui áreas da cidade de Curitiba e região metropolitana com alto grau de urbanização, regiões onde predomina a atividade industrial, e locais aparentemente menos impactados. As análises de especiação do cobre nos ambientes estudados e da participação dos sulfetos solúveis na complexação deste metal foram realizadas empregando métodos voltamétricos. Além de estudos sobre a especiação do cobre e sua interação com sulfetos solúveis, os corpos d'água foram caracterizados através de medidas de pH, alcalinidade total, cloreto, carbono orgânico dissolvido, sólidos suspensos totais, turbidez, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido (OD). Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que a especiação do cobre é altamente influenciada pelos processos de urbanização, e que a matéria orgânica dissolvida (MOD) e os sulfetos solúveis governam a biodisponibilidade do metal nestas águas. Em ambientes impactados, sujeitos ao aporte de esgoto, onde as concentrações de OD são extremamente baixas, os sulfetos tiveram uma maior contribuição na complexação do cobre. Foi evidenciado que os Rios Iguaçu e Belém apresentam as menores concentrações de OD e, em contrapartida, as maiores porcentagens de complexos solúveis de sulfeto de cobre. No entanto, a influência dos sulfetos para a complexação de cobre também foi observada em sistemas aquáticos com níveis mais elevados de OD, ou seja, em amostras dos rios Barigüi e Irai. Pôde-se ainda observar que existem diferenças significativas com relação à distribuição do cobre na coluna d'água nos pontos avaliados. As maiores porcentagens de cobre associadas ao material particulado foram observadas naquelas amostras coletadas em ambientes onde se evidencia uma maior expansão urbana sobre a bacia como os rios Belém e Iguaçu. Também são mais elevados nesses rios os teores de alcalinidade e cloreto e há maiores concentrações de sólidos em suspensão, quando comparados com os demais rios estudados. Em ambientes menos impactados como o Rio Irai, o cobre permaneceu preferencialmente na fração dissolvida. Maiores porcentagens de cobre na fração dissolvida podem estar associadas à presença de colóides em quantidades superiores nesta fração. No caso do Rio Barigüi, cujo ponto de coleta encontra-se em área industrial, o cobre permaneceu preferencialmente na fração dissolvida e foram

observados valores elevados apenas para a alcalinidade, entre os parâmetros indicativos de contribuições antropogênicas, visto que as fontes de aporte de contaminantes na região industrial diferem daquelas dos pontos de amostragem localizados nos rios sob maior influência dos descartes de efluentes de origem doméstica. A fração lábil de cobre para todos os corpos de água foi bastante reduzida. A avaliação por espectroscopia de fluorescência molecular permitiu a diferenciação da MOD presente nos rios estudados em termos de composição, possibilitando a identificação de diferentes estruturas orgânicas presentes nas amostras destes corpos aquáticos.

ABSTRACT

Copper speciation and dynamics were evaluated in this work. Freshwater samples were collected through clean techniques in points located at Curitiba's Metropolitan Region. The sampling places were selected to cover different levels of urbanization with reference to their anthropogenic occupation and land use of the watershed Alto Iguaçu, including areas of the city of Curitiba and metropolitan area with high degree of urbanization, areas where the industrial activity predominates, as well as less impacted places. Copper speciation and the effect of dissolved sulfides on copper complexation were evaluated using voltammetric methods. Beyond studies on the speciation of copper in these aquatic environments and its interaction with soluble sulfides, the characterization of these samples was carried through measures of pH, total alkalinity, chloride, dissolved organic carbon, suspended solids, turbidity, conductivity, temperature and dissolved oxygen (DO). Results showed that copper speciation is highly affected by urbanization processes. Dissolved organic matter (DOM) and dissolved sulfides are able to control metal bioavailability in natural waters. Sulfides were the main complexing agent in those aquatic environments under heavy sewage inputs, where dissolved oxygen concentrations are extremely low. Our data revealed higher copper sulfide levels coupled to extremely low DO concentrations in Belém and Iguaçu rivers. However, copper sulfide complexes were also detected in oxic waters, mainly from Barigüi and Iraí rivers. Important differences regarding copper distribution in the water column were also observed. Copper was preferentially associated with the particulated matter for samples collected in the high-developed areas such as Belém and Iguaçu rivers. Higher levels of total alkalinity, dissolved chloride, and suspended solids were also found in these rivers when compared with the others. On the opposite, in the Iraí River, copper was preferentially found in the dissolved phase. Higher percentages of dissolved metal may be attributed to the occurrence of colloids in the aqueous phase. Samples from Barigüi River were collected in a point sited in a industrial area. Speciation analyses showed that copper was preferably in the aqueous phase, and higher levels of total alkalinity in this river, was observed. However, all other parameters are compatible with less affected water bodies, since the contaminants sources differ from those points located in rivers under influence of domestic discharges. Labile Cu concentrations were always minor during the whole sampling period. By using molecular fluorescence spectroscopy we

were able to evaluate the dissolved organic matter characteristics, and differences in the organic structures were detected in the organic matter composition among the rivers.

1. INTRODUÇÃO

Os corpos de água doce constituem um componente essencial da hidrosfera e parte indispensável dos ecossistemas terrestres, sendo necessários em todos os aspectos da vida. Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com finalidades distintas, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação e a aquicultura (Sperling, 1993). A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos.

Um dos grandes desafios mundiais neste novo século é, sem dúvida, assegurar à população a manutenção da disponibilidade hídrica, apesar das intensas pressões antropogênicas geradas por uma dinâmica de ocupação desordenada sobre os mananciais. A expansão espontânea da urbanização tem gerado uma inevitável degradação dos recursos hídricos, restringindo a qualidade da água bruta e pondo em risco os cenários futuros de abastecimento.

Nos países em desenvolvimento como o Brasil, o aporte de esgotos não tratados é uma das principais causas do comprometimento da qualidade da água. O maior impacto causado pelo despejo de esgotos é a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido disponível na água (Braga, 2002), entretanto tais efluentes podem também conter além de matéria orgânica, substâncias tóxicas como pesticidas, metais, subprodutos orgânicos e inorgânicos de origem industrial, além de organismos patogênicos. Recentemente, a presença de fármacos residuais, principalmente antibióticos e estrogênios, e de componentes químicos de produtos de higiene pessoal tem sido freqüentemente verificada em águas naturais e em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Esta ocorrência, relacionada ao uso indiscriminado de medicamentos e ao aumento no consumo de produtos de higiene, tem gerado uma crescente preocupação com os possíveis impactos ambientais e com as suas consequências ecotoxicológicas (Bila e Dezotti, 2003; Kummerer, 2001; Amigo, 1998).

No que diz respeito ao aporte de metais em corpos aquáticos, sabe-se que eles são naturalmente incorporados aos sistemas por meio de processos geoquímicos. Fontes naturais de metais em corpos aquáticos incluem o desgaste de rochas e de solos devido ao intemperismo, assim como a ação direta dos corpos aquáticos sobre os mesmos (Drever, 1988). A deposição atmosférica, através das precipitações úmida e seca, também se constitui em importante fonte natural de metais.

Nas últimas décadas, entretanto, em decorrência dos processos de urbanização e de industrialização, quantidades consideráveis de metais têm sido introduzidas nos sistemas aquáticos.

No caso do cobre, estima-se que mais de 75.000 toneladas sejam liberadas para a atmosfera anualmente, das quais apenas um quarto procede de fontes naturais e o restante é decorrente de atividades antropogênicas. Do total de cobre utilizado anualmente no mundo, aproximadamente 65% são empregados na indústria elétrica e eletrônica, 15% na construção civil e os 20% restantes em equipamentos de transporte, de refrigeração, hidráulicos e de uso doméstico (WHO, 1998; Moore *et al.*, 1997).

Na forma de sulfato, o cobre é mundialmente utilizado para inibir o crescimento de algas em reservatórios, piscinas e sistemas de refrigeração industrial. É ainda, amplamente utilizado na agricultura, como também na produção de preservantes de madeira, na galvanoplastia e na manufatura de corantes (ATSDR, 1990).

As fontes antropogênicas de cobre incluem ainda a emissão pelas atividades de mineração e fundição, a queima de carvão, o uso de seus compostos como agentes antiaderentes em pinturas, além da descarga de águas residuais (WHO, 1998; Pedrozo e Lima, 1991; ASTDR, 1990). A drenagem de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos também pode carrear uma variedade de espécies potencialmente tóxicas para corpos aquáticos receptores, tais como o cobre (Prestes *et al.*, 2006; Mitchell, 2005). Segundo Wu e colaboradores (1998) as águas de drenagem urbana podem conter um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos, partículas sólidas e quantidades expressivas de metais.

Mesmo o cobre sendo um elemento químico essencial, indispensável em processos bioquímicos relacionados à manutenção e ao equilíbrio de diversos organismos vivos, quando em excesso, também pode se tornar prejudicial (Rodriguez, 1998). A presença de concentrações elevadas deste metal em sistemas aquáticos pode eliminar ou inibir o crescimento de espécies sensíveis como as dáfias e lesmas que são importantes fontes de alimento para os peixes, comprometendo a cadeia alimentar (Grobler, 1999), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água doce.

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de Exposição (h)	Espécie	Efeito
0,056	-	<i>Daphnia magna</i>	Inibe o crescimento
0,015	-	Peixe	Tóxico
1,250	24	Truta arco-íris	CT50
0,015	-	Crustáceos/moluscos/insetos	Tóxico
0,100 – 0,300	-	Algas azul e verde	Inibe o crescimento
0,100	24	Larva de perca listrada	CL50

CT50 = concentração tóxica 50%; CL50 = concentração letal 50%. Fontes: OHM/TAD, 2000; WHO, 1998.

O cobre absorvido através da difusão celular facilitada acumula-se nos invertebrados aquáticos podendo formar complexos com a metalotioneína, que é uma proteína quelante, atingindo concentrações mais elevadas em unidade de massa do que a concentração do metal nas águas do entorno. De acordo com Goodyear e McNeill (1999) as concentrações de cobre acumuladas nas espécies aquáticas são frequentemente maiores do que na água, mas inferiores à sua concentração no sedimento.

A toxicidade aguda representa o primeiro nível de impacto de metais potencialmente tóxicos no ecossistema aquático. Todavia, existem organismos aquáticos que não são sensíveis à ação tóxica, mas os bioacumulam, comprometendo, em longo prazo, a sobrevivência da biota. Isto porque seus efeitos nocivos são potencializados ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo desta cadeia (Braga, 2002).

Entretanto, apenas a concentração total do metal não é um fator que governa seu impacto ambiental. A forma em que o metal encontra-se no ambiente aquático é uma questão particularmente importante, com relação ao seu ciclo e a sua biodisponibilidade (Campbell, 1995).

Da mesma forma que a presença de metais impõe alterações aos corpos aquáticos e aos organismos vivos, corpos aquáticos receptores também podem influir na distribuição, no transporte e na biodisponibilidade dos metais. Isso se deve às interações que esses metais tendem a estabelecer com outras espécies dissolvidas ou particuladas presentes em um corpo d'água (Velásquez *et al.*, 2002; Witters, 1998).

1.1 Distribuição e Especiação do Cobre no Ambiente Aquático

Metais podem existir em uma variedade de formas físico-químicas em águas superficiais, nem todas igualmente tóxicas ou biodisponíveis. A especiação de metais corresponde ao conhecimento das formas nas quais, determinada espécie metálica, se encontra na coluna de água (Templeton *et al.*, 2000). A especiação de metais em águas naturais consiste em aspecto chave no subsídio da previsão do seu comportamento geoquímico e de sua biodisponibilidade.

Em sua maioria, as análises de especiação de metais em águas naturais buscam um maior entendimento sobre o comportamento destas espécies, identificando e freqüentemente quantificando os agentes que governam a sua distribuição na coluna de água e, portanto, sua biodisponibilidade. A especiação de metais traços em águas naturais é um fator crítico a considerar quando potenciais impactos ambientais são avaliados (Allen, 1993; Luoma, 1983).

A distribuição de metais na coluna de água (Figura 1) é influenciada por diversos fenômenos físico-químicos tais como complexação, adsorção, dessorção, precipitação, redissolução, entre outros (Mansilla-Rivera e Nriagu, 2003; Gerringa *et al.*, 1998; Stum e Morgan, 1996).

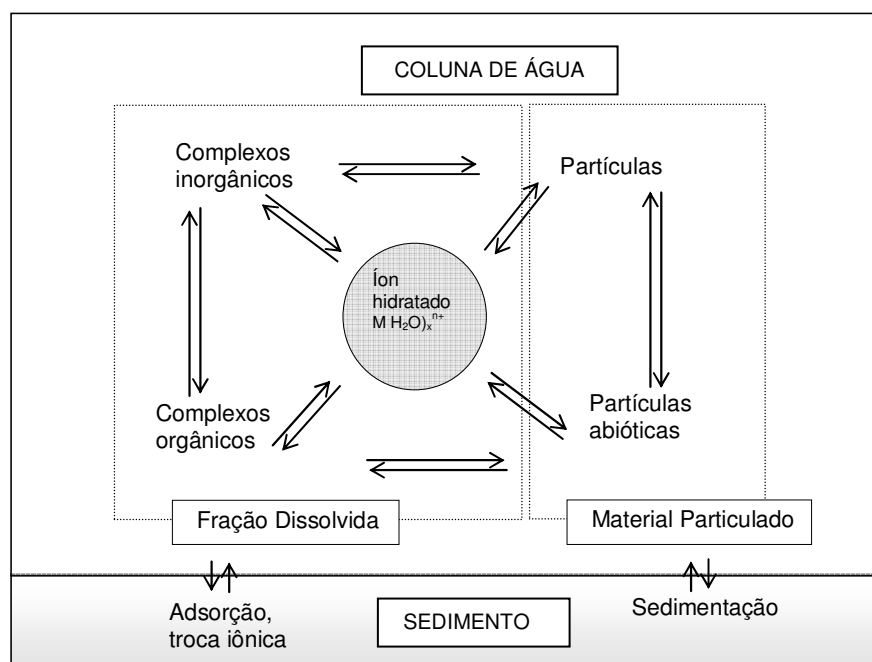


Figura 1. Representação esquemática das interações do metal na coluna d'água. Adaptado de Twiss *et al.*, 2001.

A influência de cada processo sobre a partição depende do tipo de metal, das características do material em suspensão e da composição da coluna de água (Sodré,

2005). Frequentemente, metais encontram-se associados a vários tipos de ligantes naturais e antropogênicos que podem governar sua distribuição e sua especiação em corpos aquáticos.

No caso específico do cobre, existem diferentes fatores que influenciam sua disponibilidade nos sistemas aquáticos, incluindo a complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão, bioacumulação e trocas na interface água-sedimento (WHO, 1998).

Metais traços, como o cobre, podem existir em uma variedade de formas e/ou espécies dissolvida e particulada. As formas dissolvidas podem incluir cátions hidratados, Cu^{2+} , complexos com ligantes inorgânicos (CO_3^{2-} , OH^- , HS^- e Cl^-) e complexos com ligantes orgânicos, sejam eles naturalmente presentes, tais como substâncias húmicas, e/ou introduzidos antropogenicamente, como EDTA.

Gundersen e Steinnes (2003) avaliaram a distribuição de cobre, cádmio, chumbo e alumínio entre as frações particulada e dissolvida, e verificaram que no caso do alumínio a partição foi governada pelo processo de co-precipitação e para os demais metais, fatores como pH e matéria orgânica controlaram a distribuição entre as fases sólida e solúvel. Por outro lado, são relatados diferentes graus de associação de uma mesma espécie com sólidos em suspensão de diferentes procedências ou características (Grassi *et al.*, 2000; Shi *et al.*, 1998; Windom *et al.*, 1991; Stiff, 1971).

Formas particuladas podem abranger desde o cobre associado a colóides, até aquelas frações adsorvidas ou incorporadas em partículas maiores ressuspensas do sedimento por eventos naturais.

O termo material particulado em suspensão refere-se a materiais agregados incluindo componentes bióticos e abióticos. Na maioria dos sistemas, o material particulado em suspensão caracteriza-se pela grande diversidade de composição e representa algumas combinações de materiais inorgânicos como argila, oxi-hidróxidos metálicos e matéria orgânica, incluindo organismos vivos e detritos, além de partículas inorgânicas recobertas pela matéria orgânica (Sigg, 1998; Stum e Morgan, 1996; Harsh e Doner, 1984).

O material particulado orgânico pode ter origem na decomposição de organismos aquáticos ou produtos de excreção destes organismos. Além disso, fitoplânctons, algas e bactérias podem interagir com o cobre por meio da absorção do metal ou pela formação de complexos em grupos funcionais presentes na superfície protéica celular (Sigg, 1998).

Quanto ao material particulado inorgânico, várias características tais como a cristalinidade (Martinez e McBride, 1998), a quantidade de superfícies irregulares ou impurezas (Webster *et al.*, 1998), a dimensão e o recobrimento da partícula com matéria orgânica (Grassi *et al.*, 2000; Brown *et al.*, 1999) podem influenciar na sua interação com os metais no ambiente aquático.

Devido à propriedade de adsorção e à deposição natural em sua superfície, o material particulado tem papel relevante na dinâmica de metais (Windom *et al.*, 1991).

Por outro lado, a fração dissolvida de um metal tem sido tradicionalmente definida como aquela que passa através de uma membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade (Templeton, 2000). Tais substâncias podem incluir ligantes inorgânicos tais como sulfeto, cloreto, bicarbonato, etc., ligantes orgânicos simples, como aminoácidos, EDTA e ligantes orgânicos complexos polidispersos tais como ácidos húmico e fúlvico.

Esta classificação baseada na operação realizada com membranas filtrantes é bastante usual, entretanto, o que chamamos fração “dissolvida” pode não apresentar uma composição com espécies apenas “verdadeiramente dissolvidas” como íons metálicos livres, complexos metálicos inorgânicos e complexos metálicos com ligantes orgânicos dissolvidos (Sodré e Grassi, 2007a). Metais traços associados a colóides podem, por exemplo, representar um importante componente desta fração.

A associação de metais com ligantes inorgânicos tais como cloreto, hidroxila, carbonato, etc., na fração dissolvida, normalmente é caracterizada por baixas constantes de estabilidade tornando a espécie metálica potencialmente biodisponível, pela formação de complexos rapidamente dissociáveis.

Muitos trabalhos mostram que a complexação do cobre pela matéria orgânica dissolvida pode governar tanto sua especiação (McGeer *et al.*, 2003; Vasconcelos *et al.*, 2002; Botelho *et al.*, 2002; Gerringa *et al.*, 1998; Cabaniss e Shuman, 1988; Florence, 1982) quanto sua solubilidade (Takács *et al.*, 1999) em águas superficiais.

As substâncias húmicas, que constituem a maior parte da matéria orgânica dissolvida, consistem de uma mistura de diferentes moléculas com diferentes tipos e complexidades de grupos funcionais, que exibem uma ampla faixa de afinidades por íons metálicos (Zsolnay, 2003; Cabaniss e Schuman, 1988). Dois tipos principais de grupos funcionais são usualmente citados como sendo de grande importância: grupos carboxila e fenólico (Allen e Lu, 2002). Os sítios caracterizados como fenólicos podem também incluir outras funções, como por exemplo, aminas e amidas.

A partição dos metais é fortemente afetada pela presença da matéria orgânica, pois além da formação de complexos solúveis com os metais, os sólidos suspensos naturais também podem conter uma cobertura orgânica, que oferece à superfície importantes características na troca dos íons metálicos entre a fase sólida e a solução.

O coeficiente de partição (ou coeficiente de distribuição), K_d tem sido freqüentemente usado para descrever a distribuição de metais entre a fase sólida e a solução. Ele é expresso da seguinte forma:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

Onde C_s é a concentração do metal particulado (mol kg^{-1} ou mg kg^{-1}) e C_w é a concentração do metal dissolvido (mol L^{-1} ou mg L^{-1}).

Fatores como pH, concentração de matéria orgânica e tipos de sólidos presentes no ambiente aquático podem afetar a distribuição do metal entre as fases dissolvida e particulada e, portanto, o coeficiente de partição (Shi *et al.*, 1998). De acordo com Shäfer *et al* (2000) os parâmetros químicos da água podem influenciar na complexação de metais traços, pois alguns deles têm efeito direto na química metálica em águas superficiais. Segundo Gundersen e Steinnes (2003) os parâmetros químicos considerados influentes no comportamento de metais incluem pH, alcalinidade, condutividade e carbono orgânico total.

De acordo com Lu e Allen (2001), o conhecimento das condições que controlam a partição permite avaliar até que ponto uma espécie metálica pode ser transferida para a fase biodisponível.

Rozan e colaboradores (1999a) afirmam que a biodisponibilidade dos metais-traço presentes em águas naturais é governada, principalmente, pela formação de complexos com a matéria orgânica, mas que se deve considerar, também, o papel dos sulfetos inorgânicos dissolvidos na formação de complexos metálicos.

Há evidências, em diferentes ambientes biogeoquímicos e níveis de ocupação de bacias hidrográficas, de que os metalo-complexos com sulfetos são tão importantes quanto à matéria orgânica na especiação do cobre, indicando que a concentração do íon livre em águas superficiais é governada por ambas as espécies (Rozan *et al.*, 2000; Rozan e Benoit, 1999b; Luther III *et al.*, 1999).

1.2 Aporte e Dinâmica de Sulfeto em Águas Naturais

A presença de sulfetos em águas naturais e a sua importância nesse meio como ligante para metais, tem sido freqüentemente associada a ambientes anóxicos e à formação de sulfetos insolúveis. Entretanto, já no final dos anos 80 Cutter e colaboradores (1987, 1988), através de sucessivas determinações, relataram a presença de sulfetos em ambientes marinhos ricos em oxigênio, estabelecendo uma relação entre a presença de sulfetos e um potencial controle sobre a disponibilidade de metais, pela formação de complexos metálicos.

No que diz respeito a águas continentais, contendo teores de oxigênio dissolvido considerados normais ($> 5\text{mg L}^{-1}$), apenas recentemente a importância dos sulfetos na dinâmica de metais passou a merecer atenção. A literatura presente mostra que estas espécies também podem desempenhar um papel importante no controle da especiação do cobre em águas de rios (Bowles *et al.*, 2003; Rozan *et al.*, 2000; Rozan e Benoit, 1999b).

Acredita-se que as principais fontes de sulfeto para águas naturais são esgotos sanitários lançados sem tratamento e efluentes industriais provenientes, principalmente, de curtumes, indústrias de papel e celulose e refinarias de petróleo. Além disso, sulfatos oriundos de efluentes industriais podem produzir sulfetos, através de processos bióticos que são favorecidos sob condições anaeróbias.

Segundo Cosovic *et al.* (1996), em águas naturais tais condições usualmente surgem quando a água está isolada da atmosfera ou o oxigênio dissolvido no meio aquoso é consumido nos processos de decomposição da matéria orgânica, promovendo a redução do sulfato e caracterizando-se pela presença de concentrações significativas de sulfeto (S^{2-}).

O sulfeto também pode chegar aos cursos de água a partir do solo. Em todos os solos, em maior ou em menor intensidade, ocorre a redução do sulfato a sulfeto, o que representa uma fonte deste último para as águas naturais, uma vez que sendo solúvel em meio aquoso o sulfeto pode ser carregado para os cursos de água através da drenagem superficial, pela ação da água da chuva ou água de irrigação (Martins e Andrade, 2002; Giblin e Wieder, 1992).

A utilização de fertilizantes como superfosfato simples ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$) e sulfato de amônio, e de defensivos agrícolas a base de enxofre, são outras fontes que contribuem de forma indireta para o aporte do sulfeto em águas naturais.

O enxofre exibe uma ampla faixa de estados de oxidação, variando de -2 a +6. Como resultado de sua capacidade redox, faz parte de uma variedade de processos biogeoquímicos (Locke *et al*, 2002). Espécies de enxofre com estados de oxidação intermediários, muitos dos quais termodinamicamente instáveis, são produzidas durante uma variedade de processos bióticos e abióticos incluindo a oxidação do sulfeto de hidrogênio e de sulfetos minerais, a redução do SO_4^{2-} , e a transformação de compostos orgânicos contendo enxofre (Baird, 2002).

Os estados de oxidação comuns do enxofre em compostos inorgânicos encontrados no ambiente (Tabela 2) abrangem desde o estado altamente reduzido -2 que é encontrado no gás sulfeto de hidrogênio, H_2S , e em minerais insolúveis que contêm o íon sulfeto, S^{2-} , até o estado altamente oxidado +6, que é encontrado no ácido sulfúrico e em sais que contêm o íon sulfato, SO_4^{2-} .

Tabela 2: Estados de oxidação do enxofre em compostos inorgânicos

Estado de oxidação do S	Níveis crescentes de oxidação →				
	-2	-1	0	+4	+6
Soluções aquosas e sais	H_2S			H_2SO_3	H_2SO_4
	HS^-			HSO_3^-	HSO_4^-
	S^{2-}	S_2^{2-}		SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Fase gasosa	H_2S			SO_2	SO_3
Sólidos moleculares			S_8		

Fonte: Baird (2002)

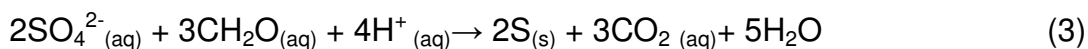
Em moléculas de natureza orgânica e bioinorgânica, como os aminoácidos, o enxofre está presente com graus de oxidação intermediários. Quando essas substâncias se decompõem por via anaeróbia, são emitidos sulfeto de hidrogênio e outros gases contendo enxofre nas formas mais reduzidas, como metanodiol, CH_3SH , e dimetilsulfeto, CH_3SCH_3 , o que origina o odor desagradável dos pântanos (Baird, 2002).

O sulfeto de hidrogênio dissolvido em água pode ser oxidado por determinadas bactérias até enxofre elementar, ou, se a oxidação for completa, até sulfato. A reação global para a oxidação completa corresponde:

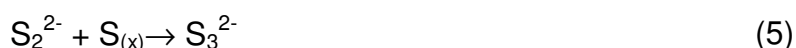


Algumas bactérias anaeróbias têm a capacidade de empregar o íon sulfato como receptor de elétrons no processo de oxidação da matéria orgânica, como por exemplo, considerando-se a oxidação do CH_2O polimérico a dióxido de carbono. Via de regra, isto

ocorre quando a concentração de oxigênio na água é muito baixa; os íons SO_4^{2-} são então reduzidos até enxofre elementar ou até mesmo a sulfeto de hidrogênio:



Outro importante comportamento relacionado à presença de espécies contendo enxofre em meio aquoso diz respeito à formação de polissulfetos, nos quais cadeias não ramificadas podem conter até oito átomos de enxofre. O íon sulfeto reage com o enxofre formando íons polissulfetos de acordo com as seguintes equações:



E ainda, S_4^{2-} , S_5^{2-} , etc., onde o enxofre está representado de maneira simplificada pelo seu símbolo, em vez de S_8 . Esses íons são realmente íons sulfeto com número variável de átomos de enxofre ligados, que podem ser representados como S_x^{2-} (Baird, 2002).

Formas reduzidas de enxofre desempenham um papel chave em um grande número de vias e processos biogeoquímicos, que repercutem na qualidade de ambientes aquáticos. Por exemplo, espécies de enxofre influenciam a biodisponibilidade de metais em meio aquoso, através da formação de complexos e da formação de precipitados pouco solúveis (Cheng *et al*, 2001).

Apesar de seu importante significado biogeoquímico, existem relativamente poucos dados para níveis traços ($<1\mu\text{M}$) relacionados com a presença de sulfeto dissolvido em meio ambiente aquático, onde as concentrações estão na faixa de picomols a milimols por litro (Locke *et al*, 2002).

Cutter e colaboradores (1987 e 1988) encontraram concentrações de S^{2-} entre 0,1 a 1,1 nmol L^{-1} em águas superficiais do Oceano Atlântico. A estabilidade do H_2S em águas óxicas vem sendo atribuída à formação de sulfetos metálicos solúveis que são resistentes à oxidação. Para elucidar a causa da estabilidade do H_2S em águas óxicas, Zhang e colaboradores (1994) buscaram conhecer as constantes de estabilidade de complexos formados entre metais e o sulfeto. A grande dificuldade encontrada no estudo da formação do complexo de sulfeto metálico é a baixa solubilidade desses compostos.

Por outro lado, concentrações de sulfeto em águas fluviais foram relatadas apenas recentemente, na faixa que vai de <1 até 100 nmol L^{-1} (Bowles *et al*, 2003).

Rozan e colaboradores (2000) encontraram concentrações de sulfeto dissolvido consideradas elevadas, em rios de Connecticut e Maryland (EUA), com valores que alcançaram até 600 nmol L^{-1} , sendo mais de 90% desse sulfeto presente na forma de complexos de cobre, ferro e zinco. As quantidades encontradas são significativas, pois 20% do total de Fe e Zn dissolvidos e 45% do total de Cu dissolvido encontravam-se complexados com o sulfeto. A quantidade total de sulfetos foi obtida pela somatória dos sulfetos de Fe, Cu e Zn, além de outros formados com metais como Ag, Cd, Hg e Pb, e de HS^- , S_x^{2-} e $\text{S}_{(s)}$. A concentração total dos sulfetos teve uma ampla variação entre 20 e 580 nmol L^{-1} , sendo observadas concentrações elevadas, consideradas maiores que 200 nmol L^{-1} , onde os rios drenavam áreas urbanizadas, recebendo efluentes de ETE (Rozan *et al.*, 2000).

Os polissulfetos, que são espécies de sulfetos não inteiramente oxidadas, foram medidos eletroquimicamente, em concentrações na faixa de nmol por litro somente em duas áreas mais urbanizadas. Por outro lado, amostras de água coletadas em áreas rurais, não impactadas por efluentes de ETE, tiveram uma concentração total de sulfetos inferior a 50 nmol L^{-1} , sendo mais de 88% representado por FeS e não sendo registrada a presença de polissulfetos (Rozan *et al.*, 2000b). De forma que, a presença de polissulfetos parece estar associada ao aporte de efluentes de ETE em águas superficiais.

De acordo com Cheng e colaboradores (2001), sulfetos e polissulfetos foram ainda encontrados em águas intersticiais marinhas e lagos de água doce, e são, de maneira geral, especialmente importantes por influenciarem a biodisponibilidade de metais formando complexos estáveis em águas naturais.

A concentração total de complexos de sulfeto de cobre diferencia-se entre os rios estudados por Rozan e Benoit (1999), que atribuem esse fato a efeitos naturais e antrópicos. As menores concentrações de complexos de sulfeto de cobre estão relacionadas às bacias hidrográficas de locais menos impactados, e provavelmente se devem a processos naturais. Por outro lado, bacias hidrográficas de locais com maior nível de urbanização são influenciadas pelos sistemas sépticos e efluentes de ETE, apresentando níveis mais elevados de sulfetos de cobre.

Conforme Luther III e colaboradores (1997), quando em baixas concentrações de metal e de sulfeto, complexos de sulfeto metálico podem ocorrer de duas formas: (i) metais como Mn, Fe, Co e Ni formam complexos com íons HS^- que são cineticamente lábeis ou reversíveis, dissociam-se e são reativos; (ii) metais como Cu e Zn formam

complexos multinucleares com S^{2-} que são cineticamente inertes ou irreversíveis, e menos reativos que os primeiros e que, por essas características, são responsáveis pela persistência de sulfeto de hidrogênio em águas com teores elevados de oxigênio.

Os sulfetos de Cu presentes na coluna de água parecem não ser reativos (<14 dias), foi o que demonstraram experimentos de oxidação realizados por Rozan *et al* (1999a). Além disso, tais estruturas apresentam constantes de estabilidade elevadas e resistência à oxidação e dissociação, que são características relevantes para o controle da biodisponibilidade de metais como Cu, Zn e Fe, e ainda de outros, inclusive com maior toxicidade. Segundo Luther III e Tsamakis (1989) há uma clara relação entre a presença dos sulfetos e o controle da biodisponibilidade de metais por meio da formação de complexos metálicos estáveis. Mesmo em águas de rios contendo quantidades significativas de oxigênio dissolvido, os sulfetos solúveis também devem ser avaliados em função de sua importância como agente de complexação de metais (Bianchini e Bowles, 2002).

Neste contexto, o estudo do comportamento do cobre, considerando suas interações com a matéria orgânica dissolvida e com espécies inorgânicas como sulfetos solúveis, mostra-se relevante para o efetivo conhecimento da dinâmica, da disponibilidade e, conseqüentemente, da toxicidade deste metal em ambientes aquáticos naturais.

1.3 Determinação de Cobre e Sulfetos em Águas Naturais

Como afirmam Rozan e colaboradores (1999b) poucas técnicas analíticas são consideradas adequadamente sensíveis e seletivas para determinar a concentração de íons metálicos livres, em baixas concentrações encontradas em águas naturais, como as técnicas voltamétricas. Entre as suas características merecem destaque o excelente limite de detecção em concentrações de até nmol L^{-1} , e uma ótima correlação com a disponibilidade do metal (Mylon *et al.*, 2003).

Nas técnicas voltamétricas as informações sobre a espécie de interesse são obtidas pela medida da corrente em função do potencial. A corrente gerada no eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial gerando um voltamograma. Neste caso, a magnitude da corrente é proporcional à concentração do analito (Monk, 2001).

Dentre as técnicas empregadas para a determinação de metais-traço destaca-se a voltametria de redissolução, que é precedida de uma etapa de pré-concentração eletroquímica (eletrodeposição) do analito.

Na técnica de Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) o eletrodo de trabalho, que freqüentemente é o eletrodo de gota de mercúrio, se comporta como um cátodo durante a etapa de eletrodeposição e como um ânodo durante o processo de redissolução para oxidar o metal que retorna para a solução.

As amostras devem ser previamente submetidas a processo de digestão, pois a quantificação por VRA está necessariamente condicionada à completa destruição da matéria orgânica dissolvida (MOD). Além de formar metalo-complexos estáveis e inertes à detecção voltamétrica, a MOD pode também concorrer com o metal pela superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo a sensibilidade da medida e provocando o aparecimento de sinais interferentes (van den Berg, 1988).

A VRA tem sido usada para determinar as concentrações de Cu^{2+} livre, assim como a capacidade de complexação e a constante de estabilidade condicional dos complexos metálicos durante titulação da amostra com metal (Donat *et al.*, 1994).

A caracterização das amostras quanto à presença de sulfetos e a formação de complexos com o cobre também pode ser realizada através de técnicas eletroquímicas. A voltametria de onda quadrada (VOQ) está entre as técnicas que mais têm se mostrado apropriada para a determinação de sulfetos em uma ampla variedade de amostras tais como: águas naturais, alimentos e diferentes produtos industriais do petróleo (Cosovic *et al.*, 1992).

Uma das vantagens desta técnica é a rápida velocidade de varredura. O voltamograma obtido mostra excelente sensibilidade e uma significativa redução nas correntes residuais. Recentemente, devido a sua sensibilidade, a VOQ tem sido empregada para demonstrar a complexação do sulfeto com metais tais como Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em águas naturais, pois permite a detecção em níveis de nanomol.

A possibilidade de se obter medidas confiáveis de sulfeto dissolvido em níveis traço repercute num melhor entendimento das vias de remoção de metais, seja por formação de compostos insolúveis, seja por formação de complexos metálicos solúveis, mas que alteram a biodisponibilidade de metais (Locke *et al.*, 2002).

Rozan e colaboradores (1999a) desenvolveram um protocolo que possibilita a determinação das concentrações de complexos de sulfeto de cobre empregando técnicas voltamétricas durante procedimento de titulação ácida, na qual a dissociação de

sulfetos e metais ocorre em faixas específicas de pH. Com base no pH de dissociação, complexos metálicos com sulfetos podem ser agrupados em três zonas distintas (Tabela 3). Empregando Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada (VRCOQ) evidenciaram que uma porção significativa do Cu complexado nas águas dos rios estudados encontrava-se na forma de complexos de sulfeto de cobre. Em algumas amostras, mais de 60% do total do cobre dissolvido estava complexado como sulfeto, dominando a especiação deste metal. Por outro lado, análises realizadas empregando-se VRA permitiram a determinação de baixas concentrações de Cu lábil ou biodisponível durante todo o ano, o que confirma a complexação.

Tabela 3. Relação dos principais sulfetos metálicos que sofrem dissociação durante o procedimento de titulação ácida das amostras de águas naturais.

Grupos	pH	Espécies dissociadas	Kps
I	6,7	Sulfetos de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}	$MnS = 3 \cdot 10^{-14}$ $FeS = 8 \cdot 10^{-19}$ $CoS = 5 \cdot 10^{-22}$ $NiS = 4 \cdot 10^{-20}$
II	5,0 – 6,7	Sulfetos de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}	$ZnS = 2 \cdot 10^{-25}$ $PbS = 3 \cdot 10^{-28}$ $CdS = 1 \cdot 10^{-27}$
III	<5,0	Sulfetos de Cu^{2+}	$CuS = 8 \cdot 10^{-37}$

Fonte: adaptado de Rozan *et al.*, 1999a.

Segundo Cosovic e colaboradores (1992) técnicas eletroanalíticas como a Voltametria, em combinação com diferentes técnicas espectroscópicas e cromatográficas, tem sido empregada para gerar não apenas informações sobre concentrações, mas também sobre a identidade e comportamento das espécies de enxofre, como por exemplo, a formação de metalo-complexos em águas naturais.

Cutter e Krahforst (1998); Radford-Knoery e Cutter (1994), através de cromatografia em fase gasosa, obtiveram resultados similares aos da titulação ácida de sulfetos com aplicação da voltametria. Foram analisadas amostras de água marinha, primeiro somente com purga, mas sem acidificação, e posteriormente, com acidificação e purga, concluindo que a maior parte do sulfeto em solução é liberada durante o tratamento de acidificação.

Recentemente, o método para determinação de sulfeto e enxofre elementar foi aperfeiçoado pela introdução de uma etapa de pré-concentração na superfície do eletrodo, seguida da redissolução catódica com formação de HgS insolúvel. Isso permite a determinação direta de sulfeto e enxofre elementar em águas naturais em

concentrações entre 10^{-8} e 10^{-5} mol L⁻¹ de espécies de enxofre em solução. (Cosovic *et al.*, 1996)

Outros métodos utilizados para determinação de sulfeto em águas naturais incluem a determinação colorimétrica (azul de metileno) e a cromatografia em fase gasosa (CG) com detecção por fotometria de chama (DFC) ou detecção por fotoionização (DFI) (Bowles *et al.*, 2003). Entretanto, de acordo com Bowles e colaboradores (2003), a maioria dos dados conhecidos para sulfetos foi obtida usando o método colorimétrico convencional que tem sensibilidade de mmol L⁻¹, enquanto que a voltametria de onda quadrada é confiável quantitativamente, em níveis de nmol L⁻¹.

De maneira que, as características dos métodos voltamétricos, principalmente quanto à sensibilidade, recomendam seu emprego no estudo da dinâmica e do comportamento do cobre frente a sulfetos solúveis, em ambientes aquáticos, permitindo a detecção de níveis reduzidos não apenas de metal como também de sulfeto.

Uma avaliação criteriosa da especiação química do cobre deve incluir também a caracterização dos corpos aquáticos através de medidas de pH, alcalinidade total, cloreto, carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos totais (SST), turbidez, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido (OD). Tais parâmetros, que fornecem informações relevantes quanto à qualidade das águas, também permitem maior compreensão sobre o comportamento do cobre e dos principais agentes complexantes nesses ambientes. Além disso, a caracterização da MOD, considerada o principal agente de complexação, cuja composição pode sofrer grandes variações dependendo do corpo aquático, também pode contribuir para a avaliação da especiação deste metal.

1.4 Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida por Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Uma das características importantes da MOD é a sua capacidade de formar complexos estáveis com íons metálicos. Diversos autores têm demonstrado que a complexação do cobre pela matéria orgânica em águas naturais é influenciada pela concentração e pelos tipos de grupos funcionais presentes na sua estrutura (Powell e Fenton, 1996; Masini *et al.*, 1998; Lu e Allen, 2002), bem como pelo tamanho das moléculas que compõem o material (Lin *et al.*, 1995).

Entretanto, devido à composição heterogênea da MOD presente nos corpos aquáticos não há uma definição clara quanto à sua estrutura química. São encontradas variações com relação à massa molar, aos grupos funcionais e a presença de radicais

livres (Han e Thompson, 1999). Os principais grupos funcionais presentes nesses compostos, e que caracterizam a reatividade da MOD são: carboxílico, fenólico, amídico, imidazólico, sulfidrílico, quinônico, entre outros (Perdue *et al.*, 1980). Segundo Stum (1992), os constituintes elementares mais importantes da matéria orgânica são: carbono (40-60%), oxigênio (30-40%) e hidrogênio (4-6%).

Técnicas espectroscópicas baseadas em fenômenos de absorção e emissão de radiação eletromagnética podem ser empregadas para a caracterização da MOD presente em águas naturais. Estas técnicas apresentam elevada sensibilidade e, por este motivo, podem fornecer dados importantes sem que exista a necessidade de pré-concentração da matéria orgânica (Sodré e Grassi, 2007b).

Entre estas técnicas destacam-se a espectrofotometria de absorção nas regiões do UV-visível e a espectrofotometria de fluorescência molecular. Esta última pode fornecer inúmeras informações qualitativas e quantitativas relativas à estrutura molecular de substâncias presentes na matéria orgânica dissolvida (Chen *et al.*, 2002), além de contribuir para a elucidação da interação entre estas substâncias e diferentes espécies metálicas (Rocha e Rosa, 2003; Cao *et al.*, 2004).

Inúmeros estudos demonstraram que a estrutura química das substâncias húmicas aquáticas pode ser investigada por meio de fenômenos de fluorescência (Nieke *et al.*, 1997; Parlanti *et al.*, 2000). Sabe-se, por exemplo, que a intensidade de fluorescência é inversamente proporcional ao tamanho dos agregados orgânicos; que em sistemas aromáticos a presença de grupos receptores de elétrons promove uma diminuição da emissão de fluorescência, enquanto que grupos doadores provocam um aumento da intensidade emitida; e que substituintes contendo carbonila, hidroxila, radicais alcóxi e amino tendem a provocar um deslocamento da fluorescência para comprimentos de onda maiores (Peuravouri *et al.*, 2002).

Através de análises baseadas na fluorescência molecular pode-se, por exemplo, diferenciar compostos orgânicos contendo grupos funcionais aromáticos visto que fornecem valores superiores de intensidade de fluorescência em comparação aos demais tipos de estruturas químicas (Valeur, 2001). Além disso, a intensidade de fluorescência mostra-se superior em sistemas aromáticos que apresentam um maior grau de condensação, ou seja, quanto maior o número de anéis aromáticos, maior será também a eficiência do processo de fluorescência. As modalidades de fluorescência mais utilizadas em estudos ambientais são: emissão e sincronizada.

A modalidade de emissão é a mais empregada em estudos envolvendo a caracterização da MOD em águas naturais (Chen *et al.*, 2002; Frimmel, 1998). Uma importante observação possível através desta modalidade é que amostras mais humificadas apresentam bandas de intensidade de fluorescência máxima em comprimentos de onda de emissão mais elevados (Westerhoff e Anning, 2000).

Para se obter um espectro de emissão de fluorescência costuma-se definir um comprimento de onda específico para excitação dos componentes da amostra. A radiação incidente é estabelecida como aquela na qual a amostra absorve com maior intensidade. Mantendo-se fixo este comprimento de onda de excitação, registram-se os comprimentos de onda e as intensidades das emissões provenientes da relaxação dos componentes da amostra (Sodré, 2005).

A modalidade de fluorescência sincronizada também vem sendo amplamente empregada devido à possibilidade de se obter informações adicionais com relação à constituição estrutural de compostos orgânicos, em comparação à modalidade de emissão (Chen *et al.*, 2003; Pullin e Cabaniss, 1995; Senesi, 1990). Esta técnica foi sugerida pela primeira vez por Lloyd (1971). Neste tipo de modalidade de fluorescência, os comprimentos de onda de excitação e de emissão são monitorados de forma sincronizada com um intervalo constante entre ambos.

Recentemente, Peuravuori e colaboradores (2002) avaliaram o comportamento de diferentes frações húmicas aquáticas empregando fluorescência sincronizada e evidenciaram a presença de diferentes estruturas orgânicas em várias regiões espectrais, conforme pode ser observado na Figura 2.

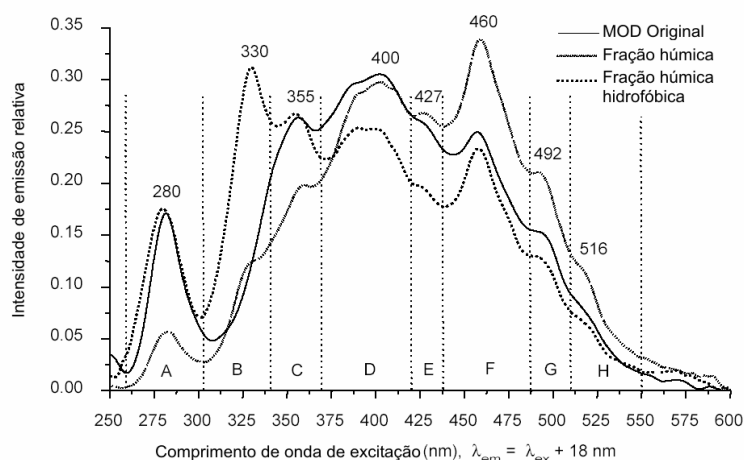


Figura 2. Espectros de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtidos para matéria orgânica dissolvida natural e para diferentes frações húmicas. As linhas tracejadas verticais delimitam as diferentes regiões dos espectros (Peuravuori *et al.*, 2002).

Nesta figura, as intensidades de fluorescência na região A, centradas em 298 nm, são atribuídas à presença de aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos voláteis que apresentam uma estrutura alifática altamente conjugada. A faixa espectral B pode ser atribuída à presença de naftaleno e seus derivados. As estruturas que contribuem para a fluorescência na faixa espectral C são formadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com três ou quatro anéis conjugados. A região D, cuja faixa espectral é a mais extensa, caracteriza-se pela presença de estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados.

A última secção identificada por Peuravuori e colaboradores (2002) apresenta picos de máxima intensidade centrados em torno de 460/478. Esta região, denominada por F, reflete a influência de estruturas formadas por cerca de sete anéis aromáticos conjugados. Além disso, estruturas do tipo lignina costumam fluorescer nesta região.

A avaliação das propriedades e características químicas da matéria orgânica tem um importante papel para esclarecer o comportamento de diferentes espécies metálicas na coluna de água, levando-se em conta a influência da complexação quanto à biodisponibilidade de metais (Chen *et al.*, 2002).

A espectroscopia de fluorescência molecular pode fornecer informações qualitativas e quantitativas relativas à estrutura molecular de substâncias presentes na matéria orgânica dissolvida, além de contribuir para a elucidação da interação destas substâncias com metais na coluna de água. (Cao *et al.*, 2004; Rocha e Rosa, 2003).

Segundo Warren e Haack (2001) o entendimento do comportamento metálico em ambientes aquáticos naturais tem sido um dos principais focos de estudo da química ambiental por várias décadas, e o interesse persiste de maneira ainda mais intensa tendo em vista à contaminação de corpos aquáticos e à necessária implementação de medidas de remediação. Entretanto, devido à complexidade dos processos que controlam o comportamento do metal nestes ambientes, seu estudo requer uma abordagem integrada a partir de diferentes técnicas e recursos (Westall *et al.*, 1998), e neste sentido, o uso de modelos baseados no equilíbrio químico em meio aquoso, pode ser uma importante ferramenta.

1.5 Emprego de Modelos Computacionais para Especiação Química

Reações que controlam o comportamento metálico no meio aquático têm sido cada vez mais inseridas, com algum sucesso, em uma série de modelos geoquímicos, todos fundamentados no paradigma emergente. De acordo com Warren e Haack (2001),

o alicerce teórico deste paradigma são princípios da química aquática e da geoquímica de águas de superficiais, segundo os quais: (i) o comportamento do metal (por exemplo, transporte, toxicidade e bioacumulação) é governado pelas reações sólido-solução; (ii) pH, força iônica, potencial redox, tipos e concentrações de elementos em solução e ainda, diferentes superfícies de material particulado interagem para determinar o comportamento do metal em qualquer sistema dado; (iii) reações de sorção do metal mostram especificidade tanto para o íon quanto para a superfície sólida; (iv) reações de sorção são dinâmicas e reversíveis; (v) quando processos ocorrem em pseudo-equilíbrio ou com uma dinâmica constante, princípios termodinâmicos podem ser aplicados para descrever tais reações.

Através de modelos de especiação pode-se determinar a importância relativa individual de complexos aquosos, sugerir o potencial tóxico de águas contaminadas, a capacidade do meio aquoso em dissolver um mineral ou um gás, ou ainda, a possibilidade de precipitação desses compostos. É plausível também verificar se os processos de transferência de massa, como a troca iônica, têm a capacidade de alterar as concentrações dos vários constituintes do sistema. Através de modelos pode-se estimar a especiação de metais em águas superficiais, lençóis freáticos, solos e sedimentos (Westall *et al.*, 1998; Langmuir, 1997).

A inerente heterogeneidade e contínua modificação do ambiente aquático, que são fatores influentes na dinâmica dos metais em água doce, afastam a possibilidade da concepção de modelos simplificados para o comportamento do metal. Para a obtenção de resultados confiáveis, os modelos devem considerar a complexidade do meio, incluir dados de pH, do potencial redox, e ainda, informações termodinâmicas consistentes e de alta qualidade sobre o sistema em estudo. Os modelos de especiação são geralmente restritos para águas diluídas com forças iônicas menores que a água do mar ($< 0,7 \text{ mol L}^{-1}$) (Warren e Haack, 2001; Langmuir, 1997).

Os bancos de dados são, em geral, diferentes de um programa para outro. As espécies, aquosas e minerais consideradas, também diferem entre os diversos modelos, e geralmente o número de espécies orgânicas contempladas é pequeno. A qualidade dos dados inseridos no modelo é fundamental, pois valores imprecisos podem levar a resultados errôneos ou incompletos. Inicialmente é preciso considerar um controle, ou seja, uma amostra sintética em equilíbrio e computar as concentrações das diferentes espécies químicas e todos os possíveis complexos que podem ser formados sob estas

condições. Para cada complexo uma constante de formação deve ser definida (Twiss *et al.*, 2000; Langmuir, 1997).

Frequentemente, dados atualizados sobre a formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos e inorgânicos têm sido publicados pelo U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) (Martell *et al.*, 1998). Esses dados considerados padrões de referência sucedem à coletânea inicial existente de constantes de estabilidade críticas (Smith e Martell, 1974-1982). Segundo Twiss e colaboradores (2000), todas as constantes de equilíbrio, as variações de entropia e entalpia presentes nos dados do NIST são minuciosamente examinadas e selecionadas, sendo que referências bibliográficas são fornecidas para cada valor. Sempre que possível há preferência para valores de constantes que são aceitas em diferentes trabalhos. Quando as constantes de formação são selecionadas para o banco de dados do NIST, a prioridade é dada para aquelas avaliadas em baixa força iônica e temperatura padrão (25°C). Também a metodologia empregada para obtenção das constantes de formação é considerada nos dados do NIST. Assim, para um dado sistema metal-ligante, em que podem ser formadas diferentes espécies em solução (ML, ML₂, ML₃, etc.) são selecionadas as constantes de formação, obtidas para cada espécie, a partir de metodologias semelhantes.

Idealmente, as concentrações calculadas de vários complexos em solução correspondem àquelas realmente existentes no meio e são verificadas usando técnicas analíticas confiáveis. A exatidão dos resultados obtidos através de cálculos de especiação dependerá da validade das constantes empregadas para alimentar o programa (Twiss *et al.*, 2000).

Embora, os modelos de especiação metálica baseados no equilíbrio químico tenham sido empregados nos últimos 25 anos (Bassett e Melchior, 1990; Waite, 1989), sua utilização é muito pequena quando comparada a outros modelos, ainda que seu funcionamento tenha sido validado por medidas reais ou que os dados obtidos através do seu emprego possam ser aplicados como base inicial para decisões no gerenciamento ambiental (Smith, 1991; Müller e Sigg, 1990; Loux *et al.*, 1989).

Um dos grandes obstáculos para o uso de modelos baseados no equilíbrio químico para prever especiação em sistemas naturais é a heterogeneidade do meio com a presença de diferentes tipos de ligantes. Em águas superficiais, um íon metálico pode formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos, simples e complexos, de origem

natural ou sintética, com superfícies complexantes tais como partículas de argila, de areia, etc.

É amplamente reconhecido que a maioria dos agentes complexantes ambientais consiste de vários grupos funcionais com diferentes propriedades de complexação. Entretanto, esses materiais complexos, têm sido representados em diversos modelos através de simplificações. Westall e colaboradores (1995) citam que uma das primeiras abordagens para modelar propriedades da ligação do metal com a matéria orgânica complexa baseou o modelo em ligantes reais com estrutura semelhante ou que apresentavam constantes de equilíbrio similares (salicilatos, benzoatos, etc.). Essa abordagem é, entretanto, bastante subjetiva, e pode conduzir a erros nos cálculos de especiação.

Quando programas de especiação são empregados para amostras preparadas em laboratório há, em geral, confiança nos resultados obtidos para a maioria dos modelos. Usando um meio definido e programas baseados no equilíbrio químico, é possível obter estimativas rápidas e precisas da especiação química em sistemas aquosos tendo como referência princípios termodinâmicos (Price *et al.*, 1991; Morel *et al.*, 1979; Morel *et al.*, 1975). Entretanto para amostras reais de composição heterogênea ocorre ao contrário, e esta é a razão pela qual, modelos são usados mais como “um modo para pensar sobre um dado problema” do que como “uma base direta para o gerenciamento de metais no ambiente” (Westall *et al.*, 1998).

Existem diversas formas de incorporar a heterogeneidade ao modelo. Westall e colaboradores (1998) enfatizam que uma representação do material heterogêneo pode ser dada através de uma série de sítios X_i , que reagem com íons metálicos M, de acordo com a reação:



onde, as cargas iônicas foram omitidas para simplificação. O problema da caracterização do material heterogêneo passa ser então, a determinação da abundância de sítios X_i , a constante de estabilidade K_{MX_i} e a estequiometria da reação.

Existem muitos programas computacionais que realizam rapidamente cálculos de especiação química, como por exemplo, MineqL+; Minteq; PHREEQ, GEOCHEM, etc. Entretanto, é essencial que sejam revistos criticamente os valores termodinâmicos inseridos nesses cálculos. Erros nos valores padrão empregados pelos programas de

especiação química têm sido detectados, e recentemente confirmados (Serkiz *et al.*, 1996; EPA, 1995).

As principais fontes de erro encontram-se nas constantes empregadas: (i) o uso de constantes de equilíbrio em vez de constantes de formação; (ii) constantes de formação não expressas com diluição infinita; e (iii) escolha falha das constantes (Twiss *et al.*, 2000).

O modelo de especiação MineqL+ empregado neste trabalho apresenta um formato amigável e há facilidade para inserir os dados produzidos sobre o ambiente em estudo no programa. Este programa calcula a concentração de várias espécies químicas no equilíbrio químico baseando-se em dados de constante de formação para a maioria das espécies inorgânicas encontradas em águas naturais sob condições de equilíbrio padrão.

Para obtenção de informações confiáveis sobre a especiação metálica em um meio aquático natural, através de modelos computacionais devem ser observadas as características do programa e diretrizes devem ser seguidas para evitar erros. O maior número de dados possíveis sobre o meio em estudo, obtidos criteriosamente, deve ser fornecido ao programa.

Considerando que a especiação afeta não apenas o transporte e o destino de metais como também sua disponibilidade biológica e efeitos ambientais, modelos de especiação para espécies metálicas podem ser ferramentas úteis para prever virtualmente todos os aspectos do controle da contaminação de um ambiente, incluindo avaliação de risco, medidas para remediação do local e gerenciamento da disposição de resíduos.

O uso criterioso do programa pode contribuir para elucidar o comportamento de um metal, como o cobre, na coluna d'água, oferecendo uma previsão teórica da sua especiação, desde que associado a técnicas analíticas confiáveis para determinação das concentrações deste metal, da caracterização dos principais agentes complexantes, além do conhecimento de parâmetros aquáticos que distinguem o sistema em estudo.

2. OBJETIVOS

Uma vez que a intensificação dos processos de urbanização e de industrialização tem trazido inúmeras alterações ao ambiente natural, e que as atividades antrópicas causam importantes impactos aos corpos d'água, entre os quais o aporte de quantidades crescentes de metais, o objetivo geral deste trabalho consistiu em investigar o

comportamento do cobre na coluna d'água, a partir de diversas abordagens e empregando uma série de procedimentos experimentais.

Buscou-se maior entendimento sobre a dinâmica das interações que ocorrem com este metal nos sistemas aquáticos, avaliando a influência de agentes complexantes orgânicos e inorgânicos na sua biodisponibilidade e enfatizando sua interação com sulfetos solúveis. Tendo em vista a importância da compreensão da dinâmica de metais em águas naturais, a presente pesquisa tem os seguintes objetivos específicos:

(i) Estudar os principais fatores responsáveis pelo controle da especiação do cobre em rios localizados na Região Metropolitana de Curitiba, sob diversos níveis de ocupação da bacia e de atividades antrópicas.

(ii) Implantar um procedimento, empregando métodos voltamétricos, que permitisse determinar cobre e sulfeto em baixas concentrações em amostras naturais, bem como determinar as diferentes formas físicas e químicas do cobre nestas amostras.

(iii) Conhecer a dinâmica da complexação do cobre em ambientes aquáticos, considerando a contribuição de espécies inorgânicas como sulfetos solúveis, e as características estruturais da matéria orgânica dissolvida.

(iv) Avaliar os resultados obtidos à luz de parâmetros complementares como pH, OD, COD, SST, entre outros que fornecem informações relevantes quanto à qualidade das águas e exercem influência sobre a especiação e a partição do cobre nesses ambientes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e Amostragem

As amostras de águas superficiais de rios da região de Curitiba foram coletadas e processadas segundo técnicas limpas, ou seja, um conjunto de procedimentos essenciais quando se trabalha com metais traço de forma a evitar contaminação das amostras desde a coleta até a análise (Campos *et al.*, 2002; Allen, 2000; Hunt, 1998; Benoit *et al.*, 1997).

Inicialmente todo material a ser utilizado na coleta e análise foi lavado com água corrente e detergente comercial incolor, com o objetivo de remover resíduos orgânicos. O material, em seguida, foi deixado imerso em recipiente plástico, com tampa, contendo detergente a 5% (v/v). Os materiais que ficaram nesse banho de detergente, por pelo menos uma semana, incluem frascos de polietileno com capacidade de 1 L utilizados para coleta, pipetas, aparato de filtração, células voltamétricas, etc.

Para manuseio de reagentes ou materiais foram utilizadas luvas descartáveis de polietileno e bandejas plásticas, evitando-se o contato direto de qualquer material com a bancada.

Após o período em detergente todo material foi enxaguado exaustivamente com água corrente, em seguida com água do tipo Milli-Q (Millipore), e posteriormente colocado em banho ácido que consiste em recipientes com tampa contendo HNO_3 1 mol L^{-1} , onde o material fica imerso. Antes da utilização, todo material foi novamente lavado com água Milli-Q.

Os frascos de coleta, além de lavados, foram preenchidos completamente com solução de HCl (pH 2), preparada pela adição de HCl purificado, obtido através de destilação isotérmica, conforme recomendam Campos e colaboradores (2002). Os frascos tampados foram então embalados em sacos plásticos, individualmente, e depois dois a dois, sendo fechados com elástico.

No momento da coleta os frascos foram enxaguados pelo menos duas vezes, com a própria água a ser coletada, para serem ambientados, e o procedimento de amostragem envolveu pelo menos duas pessoas, ambas vestindo luvas descartáveis; uma que manuseia o saco externo dos frascos e outros materiais “sujos”, enquanto a outra manuseia somente os materiais “limpos” utilizados no momento da coleta (Campos *et al.*, 2002).

A pessoa responsável por todas as operações envolvendo o contato direto com a amostra é denominada “mãos limpas” e a outra que prepara a amostragem, mas não entra em contato direto com a amostra, denomina-se “mão sujas” (US EPA, 1996).

É recomendado, ainda, que sejam registradas todas as informações sobre a coleta, tais como: local, horários de início e término da coleta, número de amostras, temperatura da amostra e do ambiente, observações sobre as condições do local de amostragem, etc. (US EPA, 1996).

As amostras foram coletadas com o auxílio de um balde de polietileno e, imediatamente, transferidas para os frascos de polietileno. Para cada local de amostragem foram utilizados dois frascos de 1 L de capacidade. Em seguida, os frascos foram colocados individualmente em sacos plásticos e acondicionados em caixa de isopor com gelo. Este procedimento é importante para manter as amostras resfriadas até a chegada ao laboratório, como forma de minimizar a dessorção de metais do material particulado e perdas de sulfeto na forma de H_2S , que podem ocorrer com o aumento da temperatura (Rozan *et al.*, 1999a).

A preservação das amostras em baixas temperaturas é uma forma de preservação física que dispensa a adição de compostos químicos, mantendo-se, portanto, uma composição que reflete o estado real do meio estudado (Namiesnik, 2003).

No laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas sob pressão reduzida, utilizando-se membranas de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade (Schleicher & Shuell), para obtenção da fração denominada dissolvida. Alíquotas reservadas para a determinação da concentração total do cobre na fração dissolvida e na amostra *in natura* foram imediatamente acidificadas até pH<2 com HCl purificado. Em seguida, todas as amostras foram preservadas a 4°C, em refrigerador, até a realização das análises (Campos *et al.*, 2002).

Todas as análises são realizadas com os cuidados que cabem quando se busca minimizar interferências de contaminantes em determinações de espécies que ocorrem em níveis traço. Conforme afirmam Campos e colaboradores (2002), diversas medidas são indispensáveis para a obtenção de dados consistentes sobre a biogeoquímica de metais no meio ambiente, entre elas destaca-se a utilização de reagentes de grau analítico ou purificado em laboratório, a análise freqüente de controles e, principalmente, cuidados especiais na amostragem e manuseio das amostras.

3.2 Locais de Amostragem

Os locais de amostragem estão localizados nos rios Iraí, Belém, Iguaçu e Barigüi que compõem a Bacia do Alto Iguaçu, e foram selecionados buscando uma variedade de níveis de impactação desta bacia, que inclui áreas da cidade de Curitiba e região metropolitana com alto grau de urbanização, regiões onde predomina a atividade industrial, e locais, aparentemente, menos impactados.

A Bacia Hidrográfica do Iguaçu é o maior complexo hídrico do Estado do Paraná, com uma área de 55.024 km². Suas nascentes localizam-se na frente meridional da Serra do Mar, nas proximidades de Curitiba e o rio se estende por 1.275 km até a sua foz (SUDERHSA, 1997). A região denominada Alto Iguaçu compreende o complexo hídrico situado na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), que tem uma população aproximada de 2,1 milhões de habitantes. A localização aproximada dos pontos de amostragem na RMC é mostrada na Figura 3.

Nas cabeceiras da bacia, onde se situa a RMC, existe uma grande concentração populacional e as atividades industriais, comerciais e de serviços são as mais importantes. As indústrias instaladas ao longo da bacia, em sua maior parte, relacionam-

se com a agropecuária, destacando-se na seguinte ordem: de papel, frigoríficos, laticínios, alimentícias, curtumes, abatedouros e outras diversas. Na região metropolitana deve-se também destacar a indústria automobilística (SUDERHSA, 1997).

O uso mais importante da água é para abastecimento público. Na RMC existem três captações de porte nos rios Iraí, Iguaçu e Passaúna, além de outras menores. O lençol subterrâneo é também bastante utilizado na bacia, como os aquíferos Guabirotuba e Cristalino na área metropolitana. As águas são ainda empregadas para afastamento e diluição de esgotos domésticos e efluentes industriais.

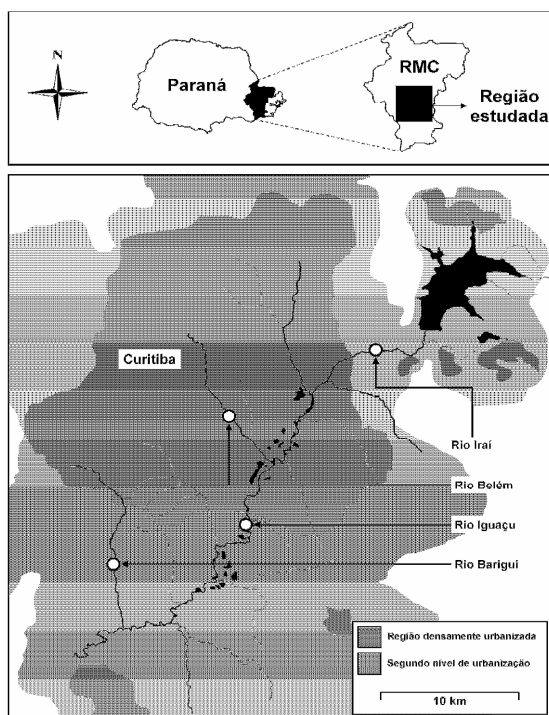


Figura 3. Localização dos pontos de amostragem na região metropolitana de Curitiba: Rio Iraí (a montante da cidade); Rio Belém (área urbana densamente povoada); Rio Iguaçu (a jusante da cidade); e Rio Barigüi (área industrial).

Dados de monitoração da qualidade das águas realizados pela Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento (SUDERHSA) revelam que os esgotos sanitários são, em sua maior parte, lançados sem tratamento nos cursos de água. Em Curitiba existe uma estação de tratamento convencional de grande porte (700 L s^{-1} de capacidade) e dezenas de estações tipo RALF (Reator Anaeróbio) de pequeno porte, que atendem cerca de 25% da população da capital. A carga poluidora potencial dos esgotos sanitários urbanos é de $140.770 \text{ kg DBO}_5 \text{ dia}^{-1}$, mas apenas cerca de 29% da população urbana é servida por rede de esgotos. A drenagem superficial de águas

pluviais em áreas urbanas e rurais traz uma carga poluidora adicional a esses cursos de água.

A escolha de locais de coleta a montante e a jusante de pontos de impactação representa, portanto uma forma de avaliar os efeitos da ocupação antropogênica sobre a bacia. Assim como Rozan e colaboradores (1999a) que elegeram entre seus pontos de coleta, um ponto a jusante do local de descarga de efluente de estação de tratamento de esgoto, também na presente pesquisa houve um local no Rio Iguaçu (Figura 4), a jusante da ETE Belém.



Figura 4. Foto do ponto de coleta no Rio Iguaçu – São José dos Pinhais - RMC.

Localizado a 9,5 km do Centro Politécnico (UFPR), este ponto de coleta tem as seguintes coordenadas geográficas $25^{\circ}32'17''$ S e $49^{\circ}13'33''$ W, a uma altitude de 870 m. A ETE Belém, em operação há 20 anos, funciona através de processo aeróbio, sendo o efluente tratado descartado em um canal que deságua no Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais, na região metropolitana de Curitiba, a uma distância aproximada de 3 km à montante de nosso ponto de coleta.

Outro ponto de coleta está situado no Rio Belém (Figura 5), sob uma passarela de pedestres no interior da PUC-PR (Prado Velho), numa região densamente povoada, com alto grau de impactação por descarte de esgoto doméstico *in natura* e lixo.

As coordenadas geográficas deste ponto, localizado a apenas 2 km do laboratório no Centro Politécnico (UFPR), são: $25^{\circ}26'58''$ S e $49^{\circ}14'58''$ W, e altitude de 887 m. Segundo dados da Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba (SMMA), o rio Belém apresenta uma extensão de 20,4 km e possui 46 afluentes, entre os quais se destacam o Rio Bigorrilho e o Rio Ivo (Passeio Público de Curitiba).

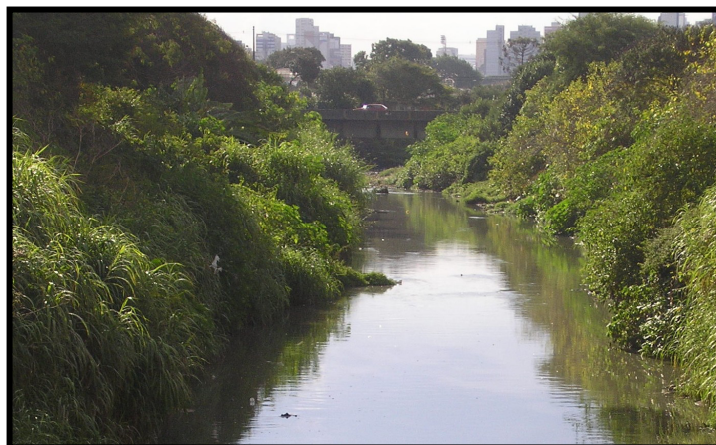


Figura 5. Foto do ponto de coleta no Rio Belém — Prado Velho — Curitiba.

Suas nascentes no bairro da Cachoeira são preservadas, mas durante seu trajeto por diversos bairros de Curitiba, este rio recebe descargas de efluentes industriais, ligações de esgoto irregulares, além de lixo urbano. A escolha do ponto de coleta no rio Belém foi, portanto, relacionada à impactação da expansão urbana sobre a sua bacia.

Houve, ainda, um local de coleta no Rio Barigüi (Figura 6), na cidade industrial de Curitiba, a 11 km de distância do Centro Politécnico (UFPR), altitude de 900 m, e coordenadas geográficas de 25°29'38" S e 49°20'09" W.



Figura 6. Foto do ponto de coleta no Rio Barigüi – Cidade Industrial de Curitiba.

A bacia do rio Barigüi localiza-se na Região Metropolitana de Curitiba e drena 260 km² até a sua foz em uma extensão de 66 km. As suas nascentes situam-se no município de Almirante Tamandaré e sua foz no Rio Iguaçu, na divisa entre os municípios de Araucária e Curitiba.

Em sua trajetória, o Rio Barigüi compõe uma das principais áreas públicas de lazer em Curitiba que é o Parque Barigüi e percorre áreas urbanizadas, mas o nosso

maior interesse está no fato desse rio drenar uma importante área de ocupação industrial na Cidade Industrial de Curitiba, onde selecionamos um dos pontos de coleta.

Encontramos a montante deste ponto de coleta indústrias que compõem o Parque de Software de Curitiba, além de indústrias de diversos ramos como de produção de papéis para embalagens, de máquinas para indústria alimentícia, entre outras.

O ponto de coleta no Rio Iraí (Figura 7) fica próximo à estação de captação de água em Pinhais (ETA Sanepar), distante 9 km do Centro Politécnico (UFPR) a uma altitude de 867 m, apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 25°26'39" S e 49°08'32" W.

A microbacia hidrográfica do Iraí é formada por quatro tributários: Timbu, Curralinho, Canguiri e Cercado, que por localizarem-se na área de influência da Serra do Mar, apresentam altos níveis de precipitação pluviométrica caracterizando, conseqüentemente, altas vazões específicas. Abrangendo diversos municípios da região metropolitana de Curitiba, a bacia do Iraí caracteriza-se como o principal manancial do Altíssimo Iguaçu, sendo fundamental para o abastecimento público da RMC, pois representa hoje 61,70 % da oferta de água do potencial da bacia do Alto Iguaçu.



Figura 7. Foto do ponto de coleta no Rio Iraí – Pinhais – RMC.

O local compõe uma Área de Proteção Ambiental criada através do Decreto Estadual 1.753 de 06/05/93, pois a proximidade das cidades da Região Metropolitana define um grande potencial de urbanização destes mananciais. Esse ponto de coleta é, portanto, localizado numa região aparentemente menos impactada, que favorece a investigação da presença de sulfeto em águas óxicas.

Além disso, os locais de coleta foram selecionados pela proximidade do laboratório, pois as análises de sulfeto devem ser realizadas com prazo máximo de 3 horas, o que limita a área geográfica de abrangência; e ainda, as datas de amostragem foram escolhidas de forma a cobrir uma variedade de condições sazonais, onde possa ser verificada a influência da temperatura e da pluviosidade.

3.3 Digestão de Amostras

A digestão de amostras tem um papel fundamental para estudos envolvendo a especiação química de metais traço em águas naturais, principalmente quando para determinação das concentrações são empregados métodos voltamétricos que se caracterizam essencialmente pela detecção de formas eletroativas do metal (Sodré *et al.*, 2004).

Em análises envolvendo a especiação química de metais traço existe uma grande preocupação com possíveis contaminações causadas pela adição de reagentes à amostra. Os métodos atuais de digestão da matéria orgânica dissolvida para estudos de especiação procuram evitar ao máximo os riscos de contaminação através de processos mais rápidos e da utilização de reagentes ultrapuros em pequenas quantidades. Neste contexto, os processos fotoquímicos de oxidação representam uma alternativa eficiente para a destruição da matéria orgânica natural, devido principalmente à redução de tempo e das quantidades de reagentes empregados (Florian e Knapp, 2001).

Estes processos baseiam-se na geração de um radical livre com elevado poder de oxidação que destrói, de maneira eficiente, ligações de caráter covalente. A combinação das radiações microondas e UV para ativação de reações químicas podem levar a uma melhora significativa na digestão de amostras de águas naturais para análise de traços (Florian e Knapp, 2001).

O procedimento de digestão empregado neste trabalho baseou-se na ação da radiação ultravioleta gerada em um reator ativado por microondas (Sodré *et al.*, 2004). O reator UV LAB EL 10, comercializado pela UMEX (Dresden, Alemanha), possui capacidade para processar até 15 mL de amostra. A parede interna do reator é de quartzo de elevada permeabilidade à radiação UV, enquanto que a parede externa é constituída de vidro de borossilicato, de baixa permeabilidade ao UV. O espaço entre ambas é preenchido com vapor de mercúrio à baixa pressão. A energia gerada em um forno microondas doméstico é suficiente para promover a excitação dos átomos de

mercúrio que passam a emitir radiação UV de elevada intensidade, especialmente no comprimento de onda de 254 nm.

O procedimento de digestão para as amostras foi realizado em um tempo de 6 min no caso de amostras filtradas, com a adição de 20 µL de solução de H₂O₂ 30% (Biotec) e de 12 min para amostras *in natura*, com a adição de 40 µL de solução de H₂O₂ 30% (Biotec). O volume de amostra empregado em ambos os casos foi de 12 mL. As análises foram acompanhadas de avaliação do branco de reagentes.

Durante a digestão foram realizados ciclos de até 3 min de irradiação, utilizando-se a potência máxima nominal do forno microondas, de 900 W. Um bquer contendo cerca de 1 L de água foi colocado no forno juntamente com o reator, para dispersar o calor gerado e evitar perdas por ebulição da amostra. Entre cada ciclo de irradiação a água contida no bquer foi trocada e o reator permaneceu em banho de gelo durante cerca de 5 min.

A otimização do procedimento de digestão foi baseada em Sodré e colaboradores (2004), que a partir de testes de recuperação de cobre em soluções preparadas em laboratório e em amostras de águas naturais, verificaram a eficiência deste processo.

3.4 Distribuição e Especificação do Cobre

As análises realizadas para reconhecer a distribuição do cobre nas águas superficiais dos rios estudados consistiram (Figura 8) na determinação das concentrações do metal na amostra *in natura*, denominado cobre total recuperável (CuTR), na fração dissolvida (filtrada através de membrana 0,45 µm), que é chamado cobre total dissolvido (CuTD), além da determinação da fração lábil ou biodisponível do metal (Cu-lábil).

As concentrações de CuTR e CuTD foram determinadas por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (VRAPD) em amostras previamente acidificadas e submetidas a processo de digestão fotoquímica. A determinação da concentração de cobre nos dois casos foi efetuada pelo método de adição padrão, empregando um potenciostato EG&G PAR M394 acoplado a um sistema de eletrodos SMDE EG&G PAR 303A utilizando o modo gota pendente de mercúrio. Este eletrodo opera com tamanho médio de gota e no modo HMDE (*hanging mercury drop electrode*). O potencial foi medido entre o eletrodo de trabalho de mercúrio e um eletrodo de referência Ag/AgCl, tendo como auxiliar um eletrodo de platina.

Os parâmetros instrumentais para determinação de CuTR e CuTD em um volume de 10 mL de amostra foram: 10 min de purga com N₂ e eletrodeposição a -1,0 V durante 10 min. Em seguida foi feita uma varredura de potencial no sentido anódico, de -1,0 V até 0,1 V a 8 mV s⁻¹, com amplitude de pulso de 50 mV. O N₂ empregado nas etapas de purga foi purificado em torres de lavagem, sequestrantes de oxigênio, contendo V(II) em meio ácido (Harris, 2001). A avaliação sistemática do branco de reagentes foi realizada durante todo o processo analítico, empregando-se água Milli-Q e as mesmas condições experimentais aplicadas para as amostras.

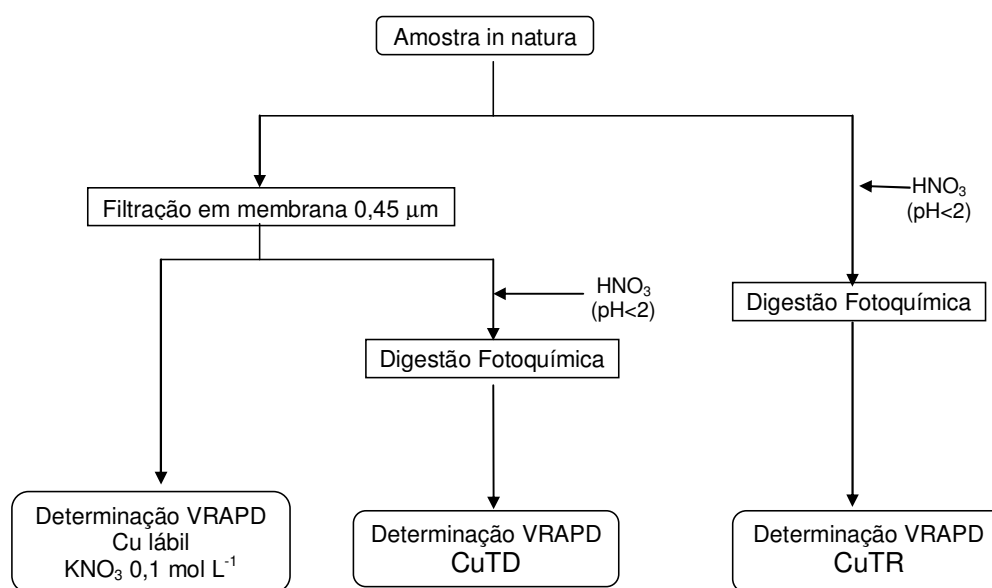


Figura 8. Resumo esquemático dos procedimentos analíticos empregados na determinação do cobre por voltametria.

A concentração de cobre lábil também foi determinada por VRAPD, através de titulação da amostra com solução padrão de cobre, empregando-se os mesmos parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de CuTD e CuTR.

Neste caso, uma alíquota da fração dissolvida e não acidificada foi titulada com solução padrão de cobre 1,00 mg L⁻¹ (Titrisol® Merck), sendo que após cada adição realizada com auxílio de uma micropipeta diretamente na célula polarográfica, a amostra permanecia sob agitação constante durante um tempo de contato de 20 min (Luther III *et al.*, 1996; Donat *et al.*, 1994).

O Cu²⁺ inicialmente adicionado é complexado por ligantes naturalmente presentes na amostra, até que se atinja a capacidade máxima de complexação. A partir de então, todo cobre adicionado permanece lábil, é detectado e responsável pela corrente gerada nas análises voltamétricas realizadas.

Os dados obtidos durante a titulação foram tratados empregando-se o modelo de linearização de van den Berg-Ruzic (Donat *et al.*, 1994; Ruzic, 1982). Através desse procedimento determinou-se, ainda, a constante de estabilidade condicional dos complexos formados e a capacidade de complexação com base na concentração de sítios ligantes disponíveis (considerando uma classe de sítios).

3.5 Determinação de CuS

A identificação de CuS nas amostras foi realizada por VRCOQ em alíquotas filtradas. Os parâmetros instrumentais empregados foram: eletrodeposição a -0,1 V durante 180 s e varredura de potencial de -0,1 V até -1,4 V a 200 mV s⁻¹, com frequência de 100 Hz e amplitude de pulso de 50 mV sob força iônica do meio ajustada em 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃ (Merck). A determinação da concentração de sulfetos se fez através de curva analítica, em um potenciostato EG&G PAR M394 acoplado a um sistema de eletrodos SMDE EG&G PAR 303A utilizando o modo gota pendente de mercúrio. Este eletrodo operou com tamanho médio de gota e no modo HMDE.

Devido à possibilidade de perda de sulfetos por oxidação, as determinações foram realizadas até 3 h após a coleta. A identificação dos complexos CuS consistiu no monitoramento dos picos de redissolução do sulfeto em -0,6 V (Ag/AgCl) durante a titulação da amostra com HNO₃ 0,01 mol L⁻¹. A concentração de sulfeto nos valores de pH 5,0 e 2,8 foi determinada através de curva analítica, específica em cada pH, obtida a partir de solução padronizada de Na₂S·9H₂O.

Inicialmente, na etapa de implantação da metodologia para determinação da concentração de sulfeto complexado ao cobre utilizando-se curvas analíticas, empregou-se um tampão TAA (Tampão Antioxidante Alcalino), pH 13,6, para preparar a solução de Na₂S·9H₂O (Vetec – A.C.S) buscando-se desta forma uma solução padrão mais estável. Este tampão foi preparado pela dissolução em meio aquoso de NaOH (Synth – A.C.S), ácido ascórbico (Vetec – A.C.S) e salicilato de sódio (Vetec – A.C.S). Entretanto, nos voltamogramas obtidos foram observados picos interferentes gerados provavelmente por componentes eletroativos do tampão na região de potenciais relacionados ao sulfeto (-0,6 V), fato que inviabilizou o preparo do padrão empregando solução tampão. Optou-se, então, pelo preparo da solução padrão em meio aquoso, no momento da sua utilização.

Para obtenção da curva analítica empregou-se VRAOQ e os mesmos parâmetros instrumentais utilizados para sulfeto em amostras naturais. A solução de sulfeto, preparada no momento da titulação, foi padronizada com auxílio de um eletrodo tipo

redox Analion[®] Ag₂S/S²⁻, modelo 00064, conectado a um potenciômetro Micronal B474, e descartada após utilização para uma única amostra.

O procedimento empregado para a identificação de CuS através de titulação ácida é apresentado na Figura 9. A partir de uma série de adições de ácido e purgas com N₂ foi possível realizar a determinação semi-quantitativa do cobre ligado ao sulfeto nas amostras de águas naturais, através do monitoramento do pico de redissolução do sulfeto em pH 5,0 e 2,8 realizado imediatamente após a acidificação. Neste intervalo de pH ocorre a dissociação dos complexos de sulfeto de cobre.

A vazão do nitrogênio durante as purgas foi em torno de 70 mL min⁻¹. Os volumes de HNO₃ necessários para o ajuste do pH durante a titulação voltamétrica dependeram, entre outros fatores, do volume da amostra a ser acidificado, e das características físico-químicas de cada amostra, tais como alcalinidade, pH natural e conteúdo de COD.

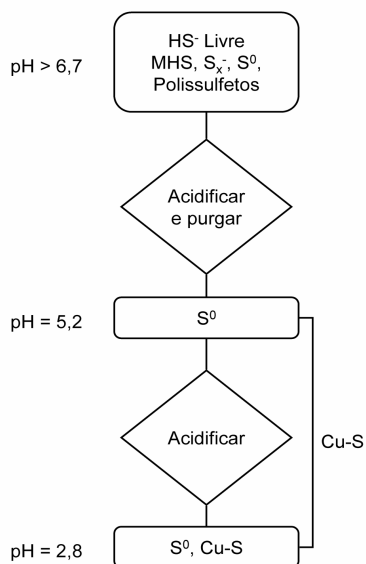


Figura 9. Representação esquemática do procedimento experimental empregado para a identificação dos complexos de sulfeto com cobre. Adaptado a partir de Luther III *et al.*, 1996 e Rozan *et al.*, 1999a.

O volume de ácido necessário para se atingir os valores de pH foi obtido em uma segunda alíquota da amostra preparada de forma idêntica àquela reservada para a determinação voltamétrica de CuS. O pH das amostras foi determinado com um eletrodo de vidro combinado conectado a um potenciômetro Micronal B474.

3.6 Parâmetros Aquáticos

As amostras dos rios também foram caracterizadas com relação a alguns parâmetros aquáticos. Alcalinidade total, teores de cloreto dissolvido e de SST foram

determinados pelos métodos 2540D, 4500B e 2320B, respectivamente, descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). Estes métodos consistem em: (i) titulação potenciométrica para a alcalinidade total, expressa em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, determinada nas amostras *in natura* utilizando HCl purificado como titulante, até pH 4,5; (ii) método indireto de precipitação de Möhr (Argentimetria) para determinação do teor de cloretos; (iii) para sólidos suspensos totais (SST) uma alíquota da amostra *in natura* foi filtrada em membrana de fibra de vidro previamente tarada (GFC-52 Schleicher & Shuell) de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, e em seguida, esta membrana contendo o material particulado em suspensão foi levada à estufa a $103 - 105^\circ\text{C}$ até peso constante.

As determinações de COD foram realizadas de acordo com o método SM5310B (APHA, 1995) através de combustão catalítica e detecção no infravermelho não dispersivo em um equipamento analisador de carbono Shimadzu TOC-VCPH. Teores de OD, condutividade, temperatura, pH e turbidez foram determinados *in situ* empregando-se um analisador de água portátil WQC 20A (TOA Eletronics).

3.7 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Empregando-se um espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F4500 realizou-se a caracterização da matéria orgânica dissolvida presente nas amostras de água coletadas nos quatro rios estudados, bem como o efeito de supressão da fluorescência nessas amostras.

A supressão da fluorescência, que ocorre devido à interação do metal com a matéria orgânica, foi monitorada durante procedimento de adição de quantidades crescentes de cobre às amostras.

Para cada determinação uma quantidade conhecida da amostra foi titulada com cobre até que a concentração final do metal em solução fosse de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A força iônica das soluções foi previamente ajustada para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando KNO_3 . A supressão da fluorescência foi avaliada nas modalidades de emissão e sincronizada.

Foram obtidos espectros de emissão de fluorescência na faixa entre 345 a 600 nm, sendo que o comprimento de onda de excitação foi fixado em 330 nm. Espectros de fluorescência sincronizada foram obtidos entre 250 a 600 nm, utilizando um intervalo de 18 nm entre os comprimentos de onda de excitação e emissão. Todos os espectros foram obtidos com largura de fenda dos monocromadores de 5 nm. A velocidade de varredura foi fixada em 240 nm min^{-1} e a resolução espectral foi de 0,2 nm. As amostras

foram analisadas em uma cela de quartzo multifacetada (Sigma) com tampa de teflon com 3,5 mL de capacidade. Todo o procedimento foi otimizado através de ensaios referentes ao ajuste de parâmetros experimentais (Sodré e Grassi, 2007b).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

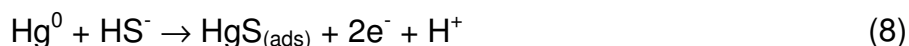
Os dados sobre influência de fatores geoquímicos e de sulfetos solúveis na dinâmica e comportamento do cobre em ambientes aquáticos urbanos encontrados na literatura referem-se, até o presente momento, a rios localizados no hemisfério norte, portanto, em condições climáticas e com grau de impactação diferentes dos rios que estão sendo estudados na presente pesquisa.

Nesse estudo, apesar da abrangência estar restrita ao Alto Iguaçu, a área é bastante representativa de regiões densamente povoadas, pois compreende a cidade de Curitiba e sua região metropolitana.

4.1 Implantação do Método para Avaliar a Contribuição dos Sulfetos Solúveis na Complexação do Cobre

O comportamento polarográfico do íon sulfeto tem sido demonstrado já há algum tempo (Turner *et al.*, 1975; Canterford *et al.*, 1973). O processo eletrolítico envolve dois elétrons na oxidação do mercúrio e há formação de HgS insolúvel.

A determinação de sulfeto (S^{2-} ou HS^-) em meio aquoso através de VRCOQ, empregando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio, é baseada na formação de sulfeto de mercúrio(II) durante o período de deposição em potenciais mais positivos que -0,58V vs Ag/AgCl, e que em ambos os casos envolve dois elétrons (equações 7 e 8).



Quando o eletrodo de mercúrio é submetido primeiramente a potenciais negativos (-0,7 ou -0,8V), íons sulfeto são adsorvidos no eletrodo de mercúrio e então, durante a varredura no sentido positivo, ocorre a oxidação do mercúrio elementar com a formação de HgS. Em potenciais mais negativos, na reação reversa, o íon Hg^{2+} (HgS) é reduzido para mercúrio Hg^0 .

Portanto, no potencial de deposição, o mercúrio do eletrodo de gota pendente é oxidado produzindo Hg^{2+} . Na presença de íons sulfeto em solução o eletrodo é coberto

por uma camada monomolecular de HgS. As quantidades de HgS formadas no HMDE são proporcionais ao tempo de deposição e à concentração do sulfeto na solução.

A determinação do sulfeto por VRCOQ originou voltamogramas como os mostrados na Figura 10, onde podem ser observados os picos relativos às espécies eletroativas de sulfeto na amostra, em diferentes valores de pH, durante o procedimento de titulação ácida.

Nas determinações o pico inicial de sulfeto representa todas as espécies eletroativas de enxofre presentes na amostra, tais como S^0 , HS^- , S^{2-} , S_x^{2-} , que contribuem para o pico observado em aproximadamente -0,6 V.

Após acidificação para pH 6,7 os sulfetos de Mn, Fe, Co e Ni sofrem dissociação e o íon sulfeto liberado forma H_2S que é eliminado pela purga com N_2 . O pico restante indica S_x^{2-} livre e S^0 . Observa-se uma redução na intensidade do pico, em decorrência da purga e, portanto, da eliminação do sulfeto eletroativo produzido pela dissociação.

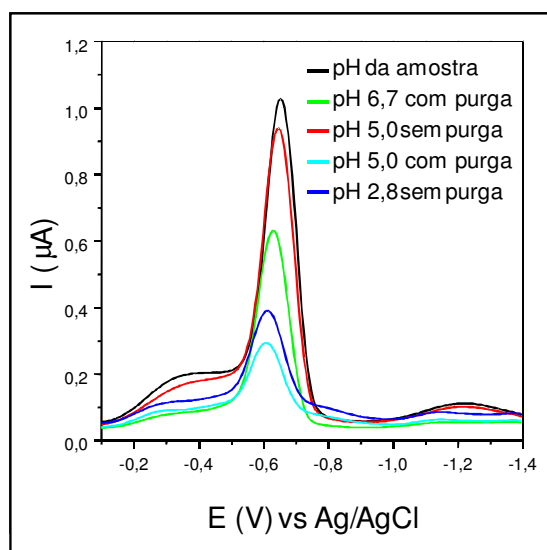


Figura 10: Voltamogramas obtidos para determinação de sulfetos em amostras de águas naturais utilizando VRCOQ. Parâmetros: eletrodeposição a -0,1 V durante 180 s e varredura de potencial de -0,1 V até -1,4 V a 200 mV s^{-1} , com frequência de 100 Hz e amplitude de pulso de 50 mV sob força iônica do meio ajustada em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3 , pH inicial da amostra = 7,1.

Na etapa seguinte, quando se acidifica a solução para pH 5,0 sem purga, o sulfeto medido é representado por S_x^{2-} livre e S^0 remanescentes da etapa anterior, mais o sulfeto liberado pela dissociação de sulfetos de Zn, de Pb e de Fe solúvel.

Depois de realizar a medida em pH 5,0 purga-se a solução por 300 s e procede-se nova leitura. Nesse valor de pH, após a purga, apenas S^0 é medido, pois os polissulfetos também são eliminados como H_2S durante a purga. A espécie S^0 é restante da etapa anterior ou da dissociação de polissulfetos, que ocorre em $pH < 6,5$ para S_4^{2-} e $pH < 6,1$

para S_5^{2-} (Rozan *et al.*, 1999a). Esse é o pico de menor intensidade observado nas medidas.

O próximo passo consiste na acidificação da solução para pH 2,8 sem purga. Nesse valor de pH, o sulfeto de Cu presente na amostra sofre dissociação e é medido juntamente com o S^0 restante da etapa anterior. Há um pequeno aumento na intensidade do pico e a diferença dos valores de corrente, entre pH 5,0 e 2,8 permite indicar S^{2-} ligado ao cobre. Segundo Rozan e colaboradores (1999a) pode ocorrer em pH 2,8 um pico adicional com potencial mais negativo, correspondendo a complexos de sulfeto de cobre protonados.

Em cada zona de pH os sulfetos são medidos eletroquimicamente e, então, removidos como H_2S pela purga com N_2 . Visto que o pH inicial das amostras neste trabalho situou-se entre 5,7 e 7,6 alguns complexos podem, em alguns casos, não estar presentes uma vez que o pH não é favorável.

Na etapa inicial da implantação da metodologia neste trabalho, buscou-se, paralelamente, a determinação do cobre dissolvido através de VRAPD, durante a titulação ácida para sulfeto. Neste procedimento, a concentração de cobre ligado ao sulfeto foi calculada considerando-se os valores de corrente obtidos em pH 5,0 e depois da acidificação em pH 2,8. Após a última acidificação a pH 2,8 iniciava-se a adição do padrão de cobre, e dessa maneira determinava-se a concentração do metal complexado pelo sulfeto. Uma vez conhecida a concentração de cobre em pH 2,8 calculava-se a concentração em pH 5,0. A diferença entre as duas concentrações indicava a concentração de cobre ligado ao sulfeto.

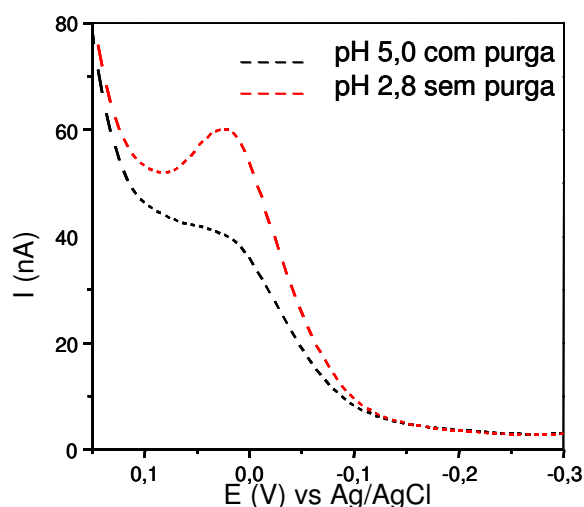


Figura 11. Voltamogramas para determinação de cobre por VRAPD durante titulação ácida. Parâmetros de análise: ajuste força iônica KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $E_i = -0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $E_f = 0,15 \text{ V}$; $E_{\text{cond}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 600\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV ; velocidade de varredura = 4 mV s^{-1}

O aumento da corrente em pH 2,8 (Figura 11) costuma ser atribuído ao aumento na concentração de cobre após a acidificação, ou seja, quando os complexos de sulfeto de cobre dissociam-se em valores de pH inferiores a 5,0.

Essa característica pode ser acompanhada através dos resultados obtidos empregando-se VRAPD para Cu^{2+} originando voltamogramas como na Figura 11. Entretanto, os valores para o cobre ligado ao sulfeto, estimados durante a titulação ácida foram semiquantitativos, aplicados em termos comparativos entre os pontos de coleta. As mudanças nas condições analíticas, determinadas pela alteração do pH durante as análises voltamétricas e à complexidade da matriz em estudo trouxeram dificuldades na determinação quantitativa do cobre complexado ao sulfeto nas amostras analisadas.

Quanto à complexidade, ela está relacionada à presença, na fração dissolvida da amostra, de outros agentes complexantes do cobre, principalmente as substâncias húmicas. Pela acidificação, os complexos formados entre estas substâncias e o cobre podem dissociar-se da mesma forma que os complexos CuS . Isso pode ocorrer porque com o aumento da concentração de íons H^+ no meio aquoso, o equilíbrio é deslocado no sentido das formas lábeis do metal (Gundersen e Steinnes, 2003). Ou seja, em valores mais baixos de pH, a especiação do cobre é afetada pela competição que ocorre entre os íons H^+ e o cobre por sítios de complexação, sobretudo quando o metal encontra-se em baixas concentrações. Assim, a concentração determinada após a acidificação em pH 2,8 pode incluir também o cobre dissociado dos complexos com a matéria orgânica.

Quanto às mudanças nas condições analíticas ocasionadas pela acidificação do meio, é preciso lembrar que estas interferem sobre o comportamento eletroquímico do cobre na análise voltamétrica. Neste sentido, estudos sistemáticos sobre o comportamento eletroquímico do cobre e sobre a dissociação dos complexos Cu-MOD , durante a titulação ácida, buscaram elucidar estas questões e obter dados que permitissem ampliar os conhecimentos sobre a dinâmica do cobre em águas naturais.

Na determinação da concentração de cobre ligado ao sulfeto através de VRAPD durante a titulação ácida foram considerados, inicialmente, os valores de corrente obtidos em pH 5,0 e depois da acidificação em pH 2,8. Entretanto, deve-se ponderar que a acidificação do meio, com mudança de pH de 5,0 para 2,8 pode representar apenas um melhor sinal analítico para o cobre, ou seja, um aumento na corrente que não significa exclusivamente maior concentração de cobre no meio. Nesse caso, o ácido nítrico empregado na titulação ácida da amostra aumentou a força iônica do meio, agindo também como eletrólito suporte e provocando mudanças no comportamento

eletroquímico do cobre. O ambiente iônico potencializado pela presença do eletrólito suporte aumenta a condutividade da solução, principalmente, em razão das cargas transportadas pelos íons desse composto (Skoog *et al.*, 2006).

Em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte (ou eletrólito de suporte) é uma substância que, adicionada em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa), pode conferir à solução e à interface (do tipo metal-solução) em estudo, uma série de propriedades. Tais propriedades geralmente são resultantes da manutenção da força iônica constante e elevada na solução (Agostinho *et al.*, 2004).

Dessa maneira, novos experimentos foram realizados, em condições simuladas, para verificar a influência do pH no comportamento eletroquímico do cobre, empregando VRAPD e os parâmetros já utilizados para as amostras naturais. Para isso, foram preparadas soluções padrão de cobre (Titrisol® Merck) com concentrações de 1,0; 2,5 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Alíquotas dessas soluções foram empregadas, em triplicata para cada concentração, determinando-se a corrente em pH 5,0 e em pH 2,8 após acidificação com HNO_3 0,01 mol L^{-1} .

Na VRAPD o processo de transporte de massa durante a deposição, ou seja, o movimento dos íons em direção ao eletrodo, ocorre predominantemente, por convecção. Neste caso, em razão da agitação constante, é minimizado o efeito da polarização da concentração que ocorre quando as espécies não chegam (ou não deixam) à superfície do eletrodo de maneira suficientemente rápida para manter a corrente desejada (Skoog *et al.*, 2006). Entretanto, a resistência ou a baixa condutividade da solução podem também ser responsáveis por correntes que não refletem a concentração do analito na amostra. O eletrólito de suporte, em geral, é o responsável por manter esta condutividade. No experimento descrito, empregou-se KNO_3 0,1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte, entretanto pode-se considerar que a adição do ácido na titulação potencializou a ação já exercida pela presença do sal.

Como não há ligantes no meio, qualquer aumento no pico após a acidificação, representa influência do aumento da concentração de íons H^+ no sistema. Verificou-se que os valores de corrente obtidos são maiores em pH 2,8 do que em pH 5,0 para as soluções em todas as concentrações (Tabela 4), encontrando-se uma relação onde após a acidificação, a corrente é aproximadamente o dobro da inicial. Assim sendo, o ácido nítrico adicionado ao sistema assegurou uma concentração hidrogeniônica livre capaz de aumentar a condutividade da solução.

Tabela 4. Variação da corrente em função do pH para soluções de cobre, concentrações de 1 / 2,5 / 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ajuste de força iônica com KNO_3 0,1 mol L^{-1} ; $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$, empregando-se VRAPD.

Cu($\mu\text{g L}^{-1}$)	i (nA)*	
	pH 5	pH 2,8
1,0	5 (± 1)	11 (± 2)
2,5	19 (± 2)	45 (± 2)
5,0	36 (± 1)	70 (± 4)

*valores médios das triplicatas; valores entre parênteses indicam estimativa de desvio padrão.

Tendo em vista a influência exercida pelo pH na corrente observada, torna-se impraticável o cálculo da concentração de cobre ligado ao sulfeto baseado na diferença entre as correntes em pH 5,0 e 2,8.

Considerando estes aspectos, uma nova estratégia foi empregada para obter-se um valor mais representativo das reais concentrações de cobre que se dissociam do sulfeto durante o procedimento de titulação ácida.

Para viabilizar esse procedimento, alíquotas de amostra natural filtradas não digeridas foram acidificadas para pH 5,0 e empregando-se VRAPD determinou-se a concentração de cobre na amostra através de titulação, com os seguintes parâmetros: $E_i = -0,6 \text{ V}$; $E_f = 0,15 \text{ V}$; $E_{\text{cond}} = -1,2 \text{ V}$; $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$.

Como nesse pH existe a possibilidade de complexação por ligantes naturais presentes na amostra, o procedimento realizado foi o de titulação com solução padrão de cobre (Cu^{2+}). Procedeu-se as adições de Cu^{2+} , sempre seguidas de períodos de equilíbrio de 20 min e posterior análise.

O Cu^{2+} inicialmente adicionado é complexado pelos ligantes naturais contidos na amostra, até que se atinja a capacidade máxima de complexação. A partir de então, todo cobre adicionado permanece lábil, é detectado e responsável pela corrente gerada nas análises voltamétricas realizadas.

Dessa maneira, foi possível determinar a concentração de cobre presente na amostra, em pH 5,0, ou seja, antes da dissociação do cobre ligado ao sulfeto, que ocorre em valores de pH inferiores a este valor. Em seguida, outra alíquota foi acidificada para pH 2,8, e a concentração de cobre determinada da mesma forma como acima relatado em pH 5,0.

Portanto, determinando separadamente o cobre presente na amostra nos dois valores de pH, pode-se obter pela diferença entre as concentrações, a concentração de cobre que é liberado pela dissociação após acidificação em pH 2,8.

Assim, comparando-se as concentrações de cobre em pH 5,0 e 2,8 e não mais as correntes geradas, o erro atribuído ao aumento do sinal analítico do cobre pela acidificação da amostra foi eliminado. Observou-se que a concentração do cobre nas amostras analisadas foi maior em pH 2,8 do que em pH 5,0 evidenciando uma dissociação deste metal em pH mais ácido.

No entanto, ainda havia outro aspecto a ser observado, o aumento da concentração de cobre após a acidificação para pH 2,8 poderia não estar relacionado exclusivamente à dissociação dos complexos CuS. Como inicialmente abordado, ligantes como a matéria orgânica são importantes agentes complexantes para o cobre, e assim, também podem estar se dissociando do cobre neste pH.

Segundo Cabaniss e Schuman (1988), os principais compostos responsáveis pela complexação de metais em ambientes aquáticos são as substâncias húmicas aquáticas, que se encontram na matéria orgânica dissolvida, e como discutido anteriormente, o pH pode influenciar significativamente no comportamento do conteúdo orgânico dos corpos d'água com relação aos metais investigados. Dessa maneira, novos testes foram realizados para determinar a influência do pH no comportamento dos complexos Cu-MOD.

4.1.1 Comportamento dos Complexos Cu–MOD Frente à Variação de pH

O processo de acidificação da amostra para pH 2,8 com a finalidade de obter a dissociação do cobre ligado ao sulfeto pode ter também, como consequência, a dissociação do cobre complexado pela matéria orgânica.

Buscando verificar esta dissociação e a sua influência nas concentrações de cobre em pH 2,8 preparou-se uma solução de ácido húmico comercial a 5 mg L^{-1} e adicionou-se $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Alíquotas desta solução foram analisadas por VRAPD visando determinar as concentrações de cobre presentes na solução em pH 5,0 e em pH 2,8 após acidificação com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, através do método de adição de padrão. Desta forma, pretendeu-se examinar o comportamento dos complexos Cu-MOD frente à titulação ácida, observando se ocorre a dissociação destes complexos no mesmo intervalo de pH que os complexos de sulfeto de cobre, e se esta dissociação contribui para a concentração do metal determinada após acidificação.

Verificou-se após a acidificação que, em média, a concentração de cobre não complexado presente em solução teve um acréscimo de aproximadamente $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Ou

seja, a redução do pH para 2,8 determinou a dissociação de parte do cobre complexado à matéria orgânica.

Isto ocorre principalmente pela competição entre os íons H^+ e os íons Cu^{2+} pelos sítios de ligação da matéria orgânica. Em geral, substâncias húmicas tendem a apresentar menor capacidade de complexação com relação ao cátion metálico em valores de pH baixos, e aumentam a complexação em pH mais elevados (Zuyi *et al.*, 2000).

Além disso, em águas naturais, apesar da reconhecida capacidade de complexação das substâncias húmicas, outro aspecto que deve ser abordado diz respeito à presença de compostos coloidais inorgânicos na fração dissolvida. A influência da redução do pH nas propriedades químicas dos colóides, bem como nas suas capacidades de complexar ou adsorver metais também devem ser consideradas ao determinar-se a concentração de cobre dissociado pela acidificação da amostra a pH 2,8.

Considerando os resultados obtidos, pode-se afirmar que não é possível estabelecer uma relação direta entre a concentração de cobre dissociado em pH 2,8 e a sua concentração complexada ao sulfeto, pois parte dela pode ser oriunda de complexos orgânicos presentes em amostras naturais.

Os próximos encaminhamentos foram no sentido de determinar a concentração de sulfeto nas amostras dos Rios Barigüi, Belém, Iguaçu e Iraí, e através de relações estequiométricas dos complexos CuS , estimar a concentração de cobre dissolvido que se encontrava complexado ao sulfeto.

4.1.2 Construção de Curvas Analíticas para Sulfeto

A determinação da concentração de cobre ligado ao sulfeto durante o procedimento de titulação ácida foi possível através da construção de curvas analíticas para o sulfeto. Foram construídas curvas em pH 5,0 e 2,8 específicas para cada amostra coletada, relacionando a corrente obtida por VRCOQ com a concentração de sulfeto. As alíquotas reservadas para as curvas foram acidificadas e submetidas a purga com N_2 antes da adição de sulfeto.

Alíquotas em volume reduzido foram adicionadas diretamente na célula polarográfica. O experimento foi realizado em batelada empregando-se uma célula para cada concentração. Os parâmetros instrumentais empregados na VRCOQ são os mesmos citados anteriormente para sulfetos (Rozan *et al.*, 1999a); e as curvas analíticas obtidas estão exemplificadas a seguir (Figura 12).

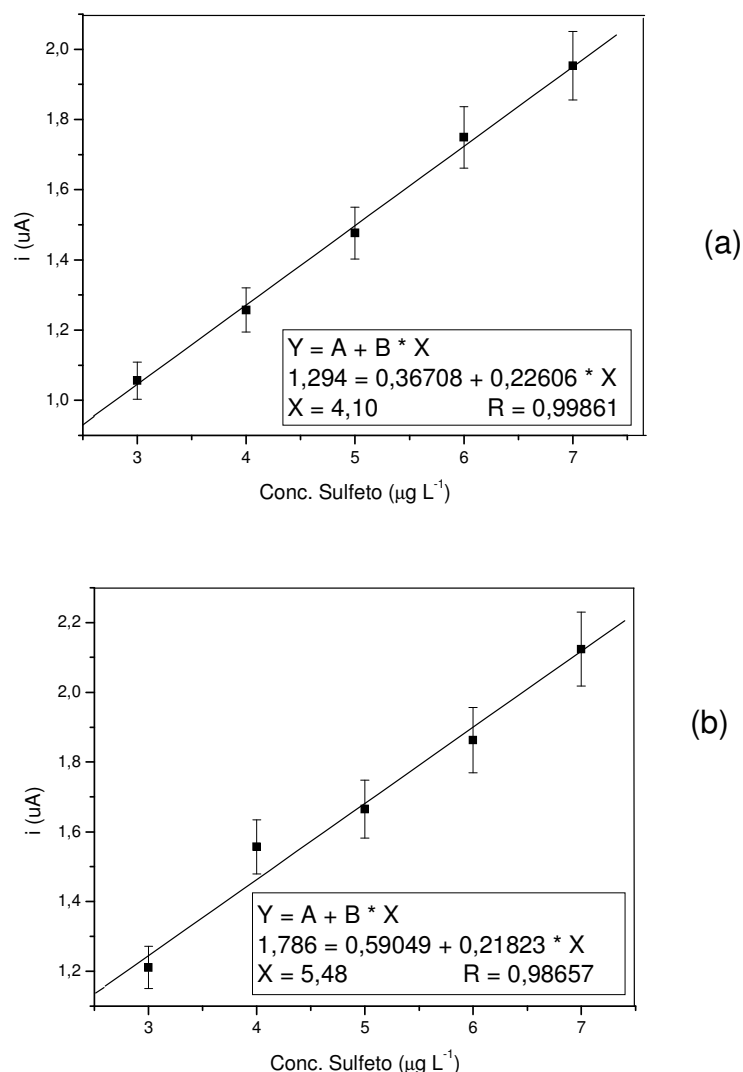


Figura 12. Curvas analíticas para determinação de sulfeto, obtidas por VRCOQ durante titulação ácida. (a) pH 5,0 (b) pH 2,8. Nas equações A é o coeficiente linear, B é o coeficiente angular, Y indica a corrente observada (μA) para a amostra e X a concentração de sulfeto ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra, nos respectivos valores de pH. Amostra Rio Belém, coletada em 07/11/2005.

As concentrações de sulfeto empregadas na construção das curvas estiveram entre 1,0 e 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o volume de 10 mL da amostra contido na célula polarográfica, variando conforme a corrente inicial observada para o sulfeto em cada amostra. Estas concentrações foram obtidas diretamente na célula polarográfica pela adição de solução padrão, preparada e padronizada no momento da análise, às alíquotas de amostra natural filtrada e acidificada para os valores específicos de pH, e submetidas a purga com N_2 . A concentração da solução de sulfeto de sódio foi distinta para cada amostra, de forma que o volume máximo adicionado à célula fosse 500 μL .

Conhecendo-se as concentrações de sulfeto em pH 5,0 e 2,8 obteve-se pela diferença a concentração de sulfeto ligado ao cobre; e pela razão estequiométrica a concentração de cobre dissociado do sulfeto. Dessa forma, determinou-se a concentração de sulfeto ligado ao cobre através das curvas analíticas.

4.2 Determinação de Cobre por Voltametria

As concentrações de CuTR e CuTD foram determinadas por VRAPD em amostras previamente submetidas a processo de digestão fotoquímica. A determinação da concentração de cobre nos dois casos se fez através de uma curva de adição de padrão, que consiste em adicionar quantidades conhecidas da espécie de interesse sobre a amostra (Skoog *et al.*, 2006), visto a relação existente entre corrente e concentração na análise voltamétrica.

A Figura 13 mostra um conjunto de voltamogramas típico para determinação de cobre em água de rio, relacionando a corrente em função do potencial, onde se observam dois picos distintos. O pico localizado sobre um potencial próximo a 0,0 V é referente ao Cu^{2+} e o segundo pico indica a intensidade da corrente gerada, provavelmente, pela presença de traços de Pb^{2+} na amostra.

A adição de padrão é amplamente utilizada em experimentos desta natureza, com o objetivo de minimizar o efeito de matriz, como no caso de amostras de água de rio, devido a sua complexidade. Assim, quando as adições são feitas sobre a própria amostra, possíveis interferências de quaisquer outros componentes são minimizadas.

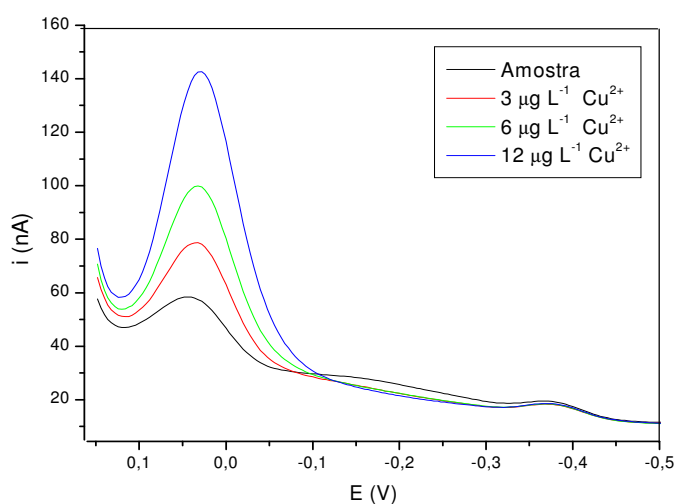


Figura 13: Voltamogramas obtidos na determinação de CuTD por VRAPD em amostra de água do Rio Barigüi. Parâmetros de análise: $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 900 \text{ s}$; amplitude do pulso = 50 mV; velocidade de varredura = 4 mV s^{-1} .

Observa-se, ainda, na Figura 13 que a adição de quantidades conhecidas de Cu^{2+} proporciona um aumento nos picos de redissolução deste metal sem provocar qualquer mudança nos picos de Pb^{2+} . Esta seletividade é uma das principais características das técnicas voltamétricas (Harris, 2001).

Os valores referentes às intensidades de corrente foram determinados através da altura do pico em função de uma linha base. Estes valores foram então utilizados para a construção de um novo gráfico (Figura 14), no qual se tem a medida de corrente em função da concentração da espécie de interesse.

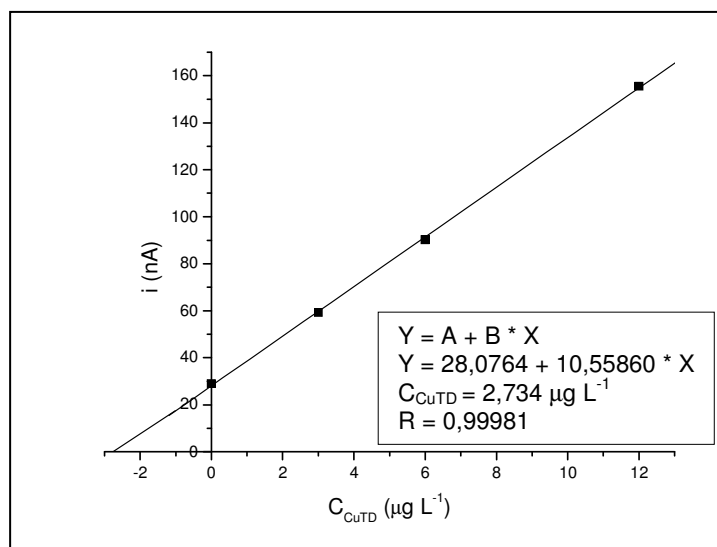


Figura 14: Curva de adição padrão para determinação da concentração de CuTD em amostra do Rio Barigüi, onde: A é o coeficiente linear, B é o coeficiente angular, X é a concentração (em $\mu\text{g L}^{-1}$) e Y é a intensidade de corrente de pico (em nA)

4.2.1 Determinação de Cobre lábil

Uma variedade de métodos analíticos tem sido empregada em análises de especiação de metais em águas superficiais. Em geral, esses métodos envolvem isolamento ou detecção de uma fração do metal (isto é, do íon livre, de complexos inorgânicos ou de complexos orgânicos) naturalmente presentes na amostra, ou de uma fração do metal obtida para a determinação da especiação (por exemplo, metal complexado pela adição de um ligante de competição). Entre os diferentes métodos, a análise da especiação do cobre baseada na titulação da amostra filtrada, que contém complexantes naturais, com solução padrão de cobre empregando-se VRAPD, permite determinar além da concentração de cobre lábil na amostra, a concentração de sítios ligantes e a constante de estabilidade condicional (Donat *et al.*, 1994).

Durante a etapa de deposição da VRAPD, Cu^{2+} é reduzido a Cu^0 na superfície do eletrodo de mercúrio. Depois do período de deposição é conduzida uma varredura de

potencial no sentido mais positivo (anódico) e a corrente resultante da oxidação do cobre é determinada. Estas medidas de corrente de pico são relacionadas graficamente com a concentração total de cobre na amostra ($\text{CuTD} + \text{Cu adicionado}$) expressa em mol L^{-1} , em cada ponto da titulação, produzindo uma curva de titulação (Figura 15a).

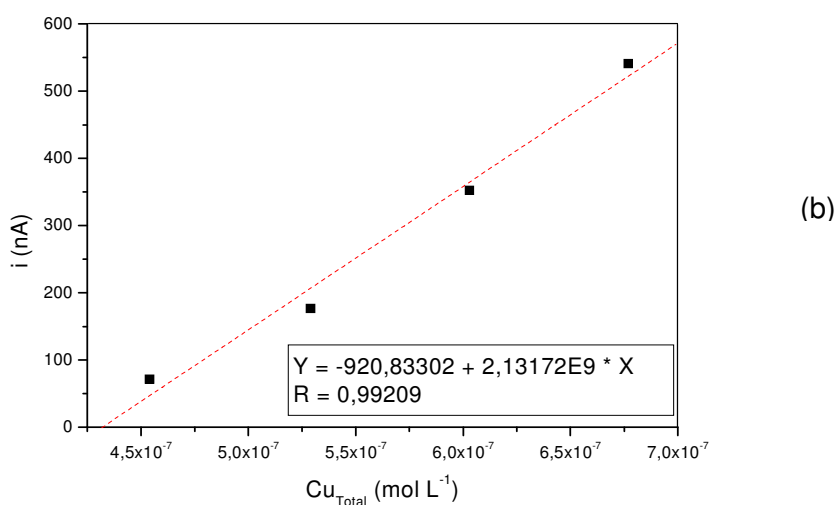
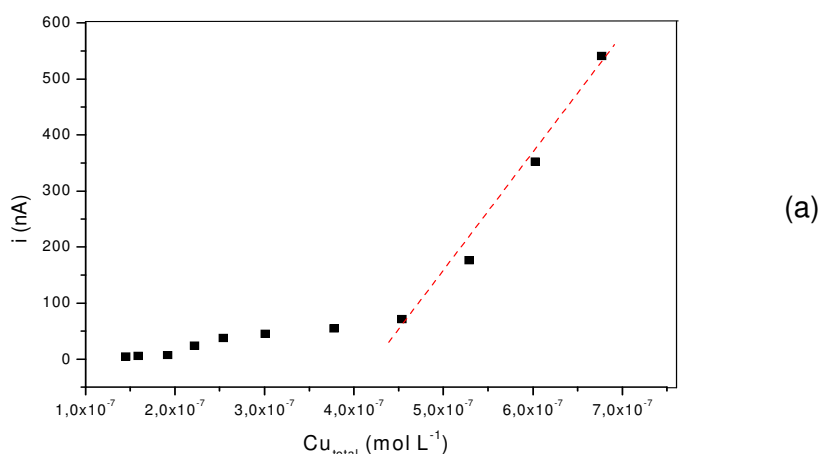


Figura 15: (a) titulação de amostra do Rio Belém com solução padrão de cobre; (b) região linear da titulação. Parâmetros de análise: ajuste de força iônica KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$; velocidade de varredura = 2 mV s^{-1} ; $\text{pH} = 7,4$.

Calcula-se a concentração de Cu lábil em cada ponto da curva de titulação, através da relação i/S , onde i representa a corrente observada em cada ponto, e S representa o coeficiente angular da reta obtida com os pontos finais da titulação (Figura 15b). O cobre lábil na amostra corresponde ao primeiro ponto da curva de titulação. É possível calcular também a concentração de CuL (cobre ligado) pela diferença $\text{CuTotal} - \text{Cu lábil}$, expressas em mol L^{-1} .

Os dados da curva de titulação são tratados matematicamente usando a equação que é derivada de uma relação entre o balanço de massas e da constante de estabilidade condicional. A equação obtida é conhecida como linearização de Ruzic (Ruzic, 1982):

$$\frac{[Cu]}{[CuL]} = \frac{1}{K[L]} + \frac{1}{[L]} [Cu] \quad (9)$$

onde, [Cu], [L] e [CuL] representam as concentrações do cobre lábil, dos ligantes disponíveis à complexação e do complexo metal-ligante, respectivamente, enquanto que K_{CuL} indica a constante de estabilidade condicional para o complexo CuL.

A partir de um gráfico (Figura 16) que relaciona [Cu]/[CuL] em função de [Cu] são extraídos os valores de [L] e K.

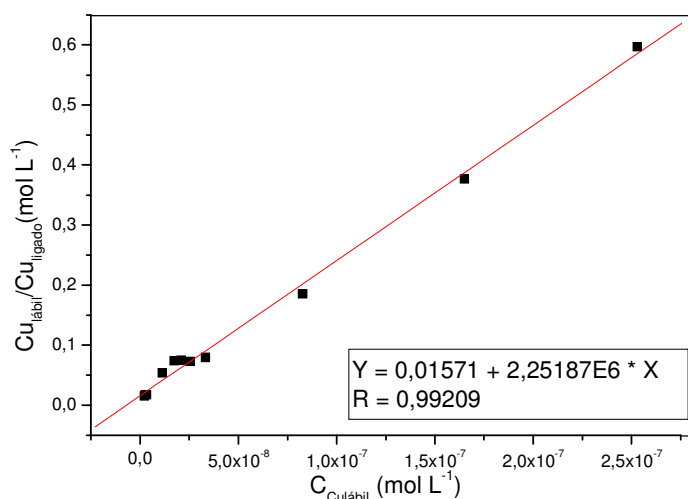


Figura 16: Gráfico obtido na determinação da capacidade de complexação (considerando 1 classe de sítios) para amostra do Rio Belém. Aplicação da linearização de Ruzic relacionando-se $Cu_{Lábil}/Cu_{Ligado} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ e $Cu_{Lábil} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$. Parâmetros: ajuste de força iônica com KNO_3 0,1 mol L^{-1} ; $E_{dep} = -0,6 \text{ V (vs Ag/AgCl)}$; $t_{dep} = 600 \text{ s}$; velocidade de varredura = 2 mV s^{-1} ; pH = 7,4.

Com relação às concentrações de sítios ligantes [L] considerando, segundo o modelo empregado, apenas uma classe de sítios para a fração dissolvida, verificou-se para os ambientes aquáticos estudados neste trabalho (Tabela 5) que as águas do Rio Barigüi apresentaram uma maior capacidade de complexação que as demais. Este comportamento, que se repetiu para todas as amostras, chegou a um valor de $3,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a amostra coletada no período de verão, indicando maior interação com o cobre e um grau de complexação significativamente maior para as águas do Rio Barigüi. Para

os outros rios foram observados valores inferiores de [L], variando entre 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Rio Iguaçu) e 0,65 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Rio Belém).

Tabela 5: Valores de concentração para sítios ligantes [L] e da constante de estabilidade condicional (log K), obtidos a partir da aplicação do modelo de linearização de Ruzic.

RIOS	BELÉM				IGUAÇU			BARIGÜI			IRAÍ		
	Ver	Out	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim
[L] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	ND	0,36	0,45	0,65	0,39	0,21	0,12	3,40	0,78	0,93	0,27	0,13	0,47
Log K	ND	7,99	8,16	7,43	8,74	7,40	6,36	8,65	10,2	10,2	8,12	8,30	7,76

*ND = Não determinado

A avaliação da capacidade de complexação de águas naturais frente a metais refere-se, em última análise, à determinação da concentração de sítios capazes de complexar o metal. Estes sítios encontram-se naturalmente disponíveis para interagir com o metal adicionado durante o procedimento de titulação. Entretanto, em uma amostra real, metais interagem naturalmente com os ligantes presentes no meio e, conseqüentemente, a avaliação da capacidade de complexação nesta amostra fornece apenas a concentração de sítios ligantes não ocupados (Sodré e Grassi, 2007a).

Observou-se, de forma geral, que concentrações mais elevadas de COD (Tabela 7) não significaram necessariamente maior capacidade de complexação para as amostras analisadas. As amostras do Rio Belém, por exemplo, onde as concentrações de COD são as mais elevadas, entre 12 e 19 mg L^{-1} , apresentaram concentrações de sítios ligantes semelhantes às amostras do Rio Iraí, onde as concentrações de COD (página 53) foram inferiores a 10 mg L^{-1} . Segundo Stum e Morgan (1996) substâncias orgânicas aportam em ambientes aquáticos a partir de inúmeras fontes, o que pode provocar variações nos níveis de concentração e na diversidade de tipos de matéria orgânica em corpos aquáticos receptores. É esperado, portanto, que diferentes tipos de matéria orgânica apresentem diferentes concentrações de sítios ligantes capazes de complexar metais, além disso, a existência de cobre naturalmente complexado, permite que sejam contabilizados nestes experimentos somente os sítios disponíveis.

Quanto às constantes de estabilidade condicional (Log K) a Figura 17 mostra a distribuição dos valores obtidos (Tabela 5) para todas as amostras avaliadas.

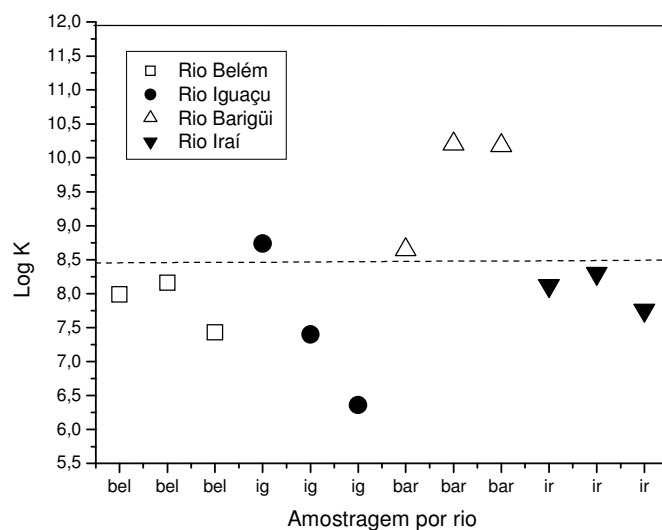


Figura 17. Constantes de estabilidade condicional para amostras de água dos rios Belém (Bel), Iguaçu (Ig), Barigüi (Bar), Iraí (Ir). Valores apresentados correspondentes às coletas de verão, inverno e primavera, nesta ordem para todas as amostras.

Os valores de Log K obtidos para a fração dissolvida, em todos os rios, encontram-se distribuídos em função dos locais de coleta (Figura 17). Os valores das constantes de estabilidade não apresentaram diferenças significativas durante o período de coleta.

Mas, de uma maneira geral, foram as amostras do Rio Barigüi que apresentaram valores superiores para Log K, indicando uma maior estabilidade dos complexos metálicos formados. Para a amostra coletada no verão, que apresentou níveis de oxigênio mais baixos ($1,2 \text{ mg L}^{-1}$), os complexos formados com sulfeto representaram cerca de 50% do cobre ligado na fração dissolvida, enquanto que, para as amostras de inverno e primavera, mais de 90% do cobre complexado na fração dissolvida encontrava-se associado principalmente a MOD. Esta efetiva contribuição da MOD na complexação do cobre nessas amostras não é, entretanto, decorrente de níveis mais elevados de COD e SST, mas provavelmente das características da MOD encontrada nesse rio, que mostrou expressiva capacidade de complexação frente a metais, certamente pela presença de ácidos húmicos em sua composição.

Diversos estudos comprovam a elevada afinidade existente entre o cobre a matéria orgânica dissolvida natural (Cabaniss e Shuman, 1988; Donat *et al.*, 1994), principalmente pela presença em sua composição de substâncias húmicas aquáticas (SHA) cujos grupos funcionais conferem alta capacidade complexante a essas estruturas

e têm papel importante na biodisponibilidade e efeitos toxicológicos de metais em sistemas aquáticos (Araújo *et al.*, 2002).

Além disso, em alguns casos a presença de concentrações mais elevadas de sulfetos nas amostras estudadas, como consequência do aporte de águas residuais, também pode ter contribuído para que concentrações mais elevadas de COD não representassem necessariamente aumento na capacidade de complexação. Neste caso, acredita-se que o sulfeto possa competir com a matéria orgânica dissolvida pela complexação do cobre. Levando-se em consideração o estado de impactação, principalmente das águas dos rios Iguaçu e Belém, que em alguns meses apresentou valores de OD próximos a 1 mg L^{-1} , é possível que a presença de sulfetos em solução exerça um papel importante da complexação do cobre na fase dissolvida.

A presença de material coloidal predominantemente inorgânico na fração dissolvida também pode ter contribuído para a correlação negativa existente entre os níveis de cobre complexado e os teores de carbono orgânico presentes na fração dissolvida.

4.3 Caracterização dos Rios Estudados

A caracterização dos corpos aquáticos foi realizada buscando conhecer os efeitos de ocupação da bacia sobre a qualidade das águas, e também para subsidiar o estudo da especiação do cobre.

Alguns dos parâmetros avaliados na presente pesquisa estão intrinsecamente relacionados com as características sazonais, seja em relação às variações de temperatura ou quanto à frequência de chuvas, como é o caso dos teores de oxigênio dissolvido (OD) e de sulfeto que são relevantes para análise da complexação do cobre.

As variações na temperatura ambiente repercutem nas temperaturas das águas, que por sua vez influenciam processos biológicos e reações químicas em ambientes aquáticos superficiais, assim como vários parâmetros físico-químicos como a densidade, a viscosidade e a pressão de vapor do meio líquido. A temperatura é inversamente proporcional à solubilidade de gases dissolvidos, sendo que aumentos de temperatura da água resultam na redução de OD e no aumento do consumo de oxigênio devido à estimulação das atividades biológicas. Segundo Baird (2002) a quantidade de O_2 que se dissolve a 0°C ($14,7 \text{ mg L}^{-1}$) é cerca de duas vezes maior que a quantidade dissolvida a 35°C (7 mg L^{-1}). A tabela 6 mostra as variações de temperatura observadas no período de coleta, tanto para a água quanto para o ambiente.

Tabela 6. Valores de temperatura registrados durante o período de coleta.

RIOS	ESTAÇÃO	TEMPERATURA DA ÁGUA	TEMPERATURA AMBIENTE
		(°C)	(°C)
BELÉM	Ver	24	26
	Out	22	22
	Inv	19	21
	Prim	20	19
IGUAÇU	Ver	21	22
	Inv	17	19
	Prim	20	24
BARIGÜI	Ver	20	31
	Inv	21	26
	Prim	21	20
IRAI	Ver	23	26
	Inv	15	16
	Prim	29	31

De acordo com dados do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – CPTEC (2004), o sul do Brasil é uma região onde a sazonalidade climática é determinada pelo regime térmico, ou seja, ocorre grande variabilidade térmica no decorrer do ano, sem existirem, no entanto, alterações significativas quanto à pluviosidade. Esse comportamento pode ser observado na cidade de Curitiba e região metropolitana, segundo dados do CPTEC (2004), observando-se uma oscilação entre valores mais elevados no verão, em média 26°C (para temperatura máxima) até temperaturas que no inverno, podem atingir índices negativos, fenômeno ocasionado principalmente pela passagem de frentes frias (CPTEC, 2004). Aliás, a incursão de massas de ar frio traz a possibilidade de temperaturas mais amenas durante todo o ano.

No período de estudo, entretanto, observou-se pequena variação das temperaturas (Tabela 6), além de não ter havido uma relação entre o regime térmico e a sazonalidade na maioria das coletas realizadas. Para as amostras do Rio Barigüi, por exemplo, as temperaturas determinadas na água foram idênticas nos períodos de inverno e primavera e tiveram variação de apenas 1°C no período de verão, impedindo desta forma, constatações da influência sazonal sobre os parâmetros. As menores temperaturas foram verificadas para as amostras Iguaçu (17°C) e Iraí (15°C) coletadas no período de inverno, enquanto que as mais elevadas correspondem às amostras dos rios Belém coleta de verão (24°C) e Iraí coleta de primavera (29°C).

Com relação aos demais parâmetros aquáticos, a Tabela 7 mostra os resultados obtidos para amostras representativas dos rios estudados. As determinações foram realizadas em triplicata, obtendo-se desvios médios inferiores a 5%.

Tabela 7. Principais parâmetros aquáticos determinados nas amostras dos rios durante o período de coleta:

RIOS	Esta- ção	OD	Turbi- dez	SST	pH	Alcalinidade	Cloreto	Conduti- vidade	COD
		(mg L ⁻¹)	NFT	(mg L ⁻¹)		(mg CaCO ₃ L ⁻¹)		(μS cm ⁻¹)	
BELÉM	Ver	1,5	32,0	38,3	7,2	155,4	13,9	100	15,5
	Out	1,0	26,0	23,3	7,2	101,4	12,6	100	18,7
	Inv	1,1	38,0	30,8	7,4	116,2	32,7	300	11,7
	Prim	1,6	228	79,0	7,6	146,0	10,1	300	12,7
IGUAÇU	Ver	1,5	27,0	31,6	7,1	144,4	11,9	300	5,81
	Inv	0,2	49,0	46,2	6,9	123,7	32,7	400	8,61
	Prim	1,6	67,0	12,8	7,4	130,9	12,1	300	4,56
BARIGÜI	Ver	1,2	11,5	6,00	7,4	145,0	9,2	300	8,30
	Inv	4,4	11,0	6,30	7,6	133,0	21,8	300	7,80
	Prim	4,8	8,40	6,16	7,2	145,5	13,5	300	8,83
IRAI	Ver	6,7	10,0	8,30	6,6	33,30	2,50	160	6,85
	Inv	4,8	18,0	6,70	5,7	11,25	8,50	ND*	9,46
	Prim	5,8	11,5	7,00	7,3	20,37	7,10	ND*	5,93

*ND = Não detectado

A partir dos dados contidos na Tabela 7 observa-se que o pH apresentou valores entre 6,6 e 7,6 típicos para os rios da região (SUDERHSA, 1997), com exceção da amostra do Rio Iraí coletada durante o inverno que apresentou pH ácido e também o menor valor de alcalinidade total (11,25 mg CaCO₃ L⁻¹), inferior àquelas dos demais rios. Os níveis de alcalinidade foram superiores para os rios Iguaçu e Belém, mais afetados por atividades antrópicas, com valores que variaram entre 101,4 e 155,4 mg CaCO₃ L⁻¹. Níveis mais elevados para este parâmetro podem ser atribuídos a inúmeras fontes, dentre elas o descarte de águas residuais tratadas e/ou não tratadas para corpos aquáticos (Verbanck *et al.*, 1994; Tchobanoglous e Burton, 1991). Além disso, valores mais elevados de alcalinidade também decorrem da decomposição de nutrientes e substratos orgânicos, sob condições anaeróbias (Abril e Frankignoulle, 2001).

De fato, os rios Iguaçu e Belém apresentaram níveis mais baixos de OD, quando comparados a valores obtidos para amostras do Rio Iraí, conforme é mostrado na Tabela 7. Neste caso, os baixos valores de OD podem estar relacionados à introdução de matéria orgânica nos corpos aquáticos, resultando indiretamente, no consumo de oxigênio. Durante o processo de degradação da matéria orgânica os baixos níveis de oxigênio são decorrentes do aumento da atividade dos microrganismos decompositores (von Sperling, 1996). A redução na concentração de OD tem diversas implicações do

ponto de vista ambiental como, por exemplo, a dificuldade de manutenção de vida dos organismos aeróbios no ambiente aquático.

Já as amostras do Rio Barigüi coletadas no inverno e na primavera, apesar dos níveis de alcalinidade elevados, apresentam concentrações de OD próximas a 5 mg L^{-1} , valor considerado normal para rios classe 2 como este rio (CONAMA 357, 2005). Neste caso, a alcalinidade pode não estar relacionada ao aporte de esgoto doméstico, mas a rejeitos de origem industrial. Ueno e Oliveira (2004) observaram que mesmo com controle específico sobre o efluente relacionado à produção de uma determinada indústria, alguns parâmetros tais como a alcalinidade, cor e turbidez apresentavam aumento considerável, com acentuado pico em determinados horários. Verificaram, então, que este comportamento estava associado à limpeza dos vários sistemas auxiliares desta indústria (cozinha, banheiros e vestiários), com intensa utilização de produtos de limpeza. Portanto, numa área de ocupação industrial peculiaridades referentes à rotina de cada indústria também podem exercer influência sobre as características dos corpos d'água (von Sperling, 1996; Jordão, 1996).

Além de contribuir para alterações nos níveis de alcalinidade e OD em águas naturais, pontos próximos a descargas de esgoto apresentam taxa mais elevada de produção primária, que contribui para o aumento dos níveis de COD nestes ambientes (Stum e Morgan, 1996). O desenvolvimento de ambientes anóxicos favorece a proliferação de microrganismos anaeróbios, entre os quais há aqueles redutores de sulfato, fazendo também com que o corpo aquático apresente concentrações mais elevadas de espécies como mercaptanas e sulfetos (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Ainda a partir dos resultados apresentados na Tabela 7 pode-se observar que as concentrações de COD foram maiores para o Rio Belém. Os valores superiores de COD nas amostras coletadas em pontos localizados na cidade de Curitiba são indicativos de contribuições antropogênicas, provavelmente associadas ao descarte de esgoto. As concentrações de SST também foram superiores para os rios Belém e Iguaçu, em comparação aos outros dois corpos aquáticos.

Alguns aspectos podem ser responsáveis pelo aumento dos níveis de sólidos nos rios que sofrem, de maneira mais acentuada, os efeitos dos processos de urbanização. Prestes e colaboradores (2006) evidenciaram que o aporte de sólidos em rios da RMC ocorre tanto a partir de contribuições difusas, quanto por meio de fontes pontuais.

No caso do Rio Barigüi, cujo ponto de coleta encontra-se em área industrial, a concentração de SST foi, entretanto, compatível a ambientes menos impactados. Visto

que neste rio foram observados valores elevados apenas para a alcalinidade entre os parâmetros indicativos de contribuições antropogênicas, acredita-se que as fontes de aporte de contaminantes na região industrial diferem daquelas dos pontos de amostragem localizados nos rios sob maior influência dos descartes de efluentes de origem doméstica.

O material particulado em suspensão desempenha um papel importante no destino e biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos. Por outro lado, sua presença aumenta a turbidez das águas, prejudicando não apenas seu aspecto estético, mas a produtividade do ecossistema pela diminuição da penetração da luz. A alta turbidez reduz a fotossíntese da vegetação enraizada submersa e das algas, o que pode reduzir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar na dinâmica das comunidades biológicas e aquáticas. Estudos mais recentes associam à variável turbidez em mananciais que recebem despejos de esgotos domésticos a presença de organismos patogênicos, tornando-se além de um parâmetro de controle estético um parâmetro sanitário de qualidade (Santos *et al.*, 1999).

Nos rios objeto de estudo neste trabalho, com exceção da amostra do Rio Belém coletada na primavera, a turbidez alcançou valores entre 8 e 67 NFT (unidades nefelométricas de turbidez), sendo a quantidade máxima de turbidez esperada de 100 NFT para rios classe 2, segundo a Resolução CONAMA 357 (2005). Deve-se relatar que o elevado valor de turbidez para a referida amostra do Rio Belém, 228 NFT, está relacionado à presença de material oriundo de obras realizadas nas margens daquele rio, à montante do ponto de coleta, no dia em que a coleta foi realizada.

Outro parâmetro determinado em todas as amostras foi a condutividade, que se relaciona à concentração de substâncias iônicas dissolvidas no meio, e em águas fluviais varia entre 30 a 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C. Grandes variações decorrem devido ao lançamento de despejos industriais e de mineração, e de esgotos domésticos. Nessa pesquisa, os valores de condutividade foram determinados *in situ* e apresentaram-se dentro dos limites normais, em temperaturas que variaram entre 15 e 29°C, com valor máximo de 400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para amostra do Rio Iguaçu coletada no período de inverno. Portanto, os parâmetros aquáticos avaliados indicam uma forte influência do nível de ocupação da bacia nas características dos rios estudados. O Rio Iraí mostrou-se menos impactado pelas atividades antrópicas, enquanto que os rios Belém e Iguaçu apresentaram um elevado nível de deterioração provocado, principalmente, pelo

descarte de esgoto doméstico a partir da cidade de Curitiba. De fato, a questão de maior gravidade no quadro ambiental dos rios da RMC é a poluição causada pelo descarte clandestino de esgoto doméstico (COMEC, 1997). Por outro lado, para o Rio Barigüi, cujo ponto de coleta está localizado na área industrial, foram observadas características distintas no que diz respeito à impactação, sugerindo influência das atividades desenvolvidas na região da bacia sobre este corpo aquático.

4.4 Distribuição do cobre nos rios estudados

Os resultados obtidos para a distribuição do cobre em amostras representativas dos quatro rios são mostrados na Tabela 8, onde aparecem os valores de CuTR, CuTD, Cu lábil, CuS, Cup que corresponde à concentração de cobre no material particulado em suspensão normalizado em função do teor de SST; e CuL que indica o cobre complexado a outros ligantes, que não o sulfeto, na fração dissolvida e cuja porcentagem foi obtida somando-se Cu lábil mais CuS e deduzindo-se de 100% . A estimativa dos desvios padrão para medidas realizadas em triplicata foi inferior a 10%.

Tabela 8. Resultados obtidos para a distribuição e especiação do cobre em amostras representativas dos rios estudados.

RIOS	ESTAÇÃO	CuTR	CuTD		CuLab		Cup		CuS		CuL
		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	$\mu\text{g L}^{-1}$	% CuTD	mg kg^{-1}	% CuTR	$\mu\text{g L}^{-1}$	% CuTD	% CuTD
BELÉM	Ver	3,13	0,35	11,2	0,07	20,0	72,58	88,8	0,07	20,0	60,0
	Out	5,96	5,08	85,2	1,37	27,0	37,77	14,8	0,37	7,30	65,7
	Inv	31,4	9,23	29,4	0,14	1,50	719,1	70,6	3,60	39,0	59,5
	Prim	9,62	3,86	40,1	2,28	59,1	72,87	59,9	1,06	27,5	13,4
IGUAÇU	Ver	54,2	13,8	25,5	4,23	30,6	1278	74,5	2,22	16,1	53,3
	Inv	13,4	2,90	21,6	1,45	50,0	227,3	78,4	0,96	33,1	16,9
	Prim	13,7	11,9	87,1	0,38	3,20	138,3	12,9	4,20	35,3	61,5
BARIGÜI	Ver	3,50	2,73	78,0	0,82	30,0	128,3	22,0	1,35	49,4	20,6
	Inv	2,35	1,49	63,4	<0,01	<0,01	136,5	36,6	0,09	6,00	94,0
	Prim	5,34	3,13	58,6	<0,01	<0,01	358,7	41,4	0,15	4,80	95,2
IRAI	Ver	7,64	6,54	85,6	0,45	6,90	132,5	14,4	0,13	2,00	91,1
	Inv	6,75	2,55	37,8	0,08	3,10	626,8	62,2	1,01	39,6	57,3
	Prim	10,5	6,26	59,4	0,84	13,4	611,4	40,6	0,06	1,00	85,6

Onde: CuTR – cobre total recuperável; CuTD – cobre total dissolvido; Culab – cobre lábil; Cup – cobre na fração particulada; CuS – cobre complexado ao sulfeto na fração dissolvida; CuL – Cobre complexado a outros ligantes na fração dissolvida expresso em termos percentuais;

Pode-se observar, para os quatro rios estudados, que as concentrações de CuTR variaram de 2,35 a 54,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, evidenciando diferenças com relação ao teor de cobre em função dos níveis de ocupação da bacia. O Rio Iguaçu, cujo ponto de coleta localiza-se a jusante da cidade de Curitiba, apresentou as maiores concentrações de CuTR. Durante todo seu trajeto, este rio recebe descargas de efluentes industriais, ligações de esgoto irregulares, além de lixo urbano gerado a partir da região mais densamente urbanizada.

Os rios Belém e Atuba, que recebem parte do esgoto não tratado de uma ampla área da cidade também deságuam no Rio Iguaçu. Acrescente-se ainda, que o ponto de coleta está localizado cerca de 3 km a jusante da estação de tratamento de esgoto ETE Belém. Essa estação que funciona através de processo aeróbio, descarta o efluente tratado em um canal que deságua no Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais, na RMC. O aporte de esgoto bruto e tratado constitui a principal fonte de cobre em rios localizados na cidade de Curitiba (Prestes *et al.*, 2006).

As concentrações de CuTR no Rio Iraí, entre 6,75 a 10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, mostram-se compatíveis com os níveis de cobre determinados em ambientes relativamente mais preservados da RMC (Sodré *et al.*, 2005). É, ainda, interessante observar que o teor médio de CuTR no Rio Barigüi foi o menor dentre os quatro rios, apesar deste ponto estar localizado em uma região predominantemente industrial.

As concentrações de CuTD variaram de 0,35 a 13,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os quatro rios, sendo que o Rio Iguaçu também apresentou os maiores teores de cobre na fração dissolvida, seguido dos rios Belém, Iraí, e Barigüi. Concentrações mais elevadas de CuTD, seja de origem antropogênica ou de origem natural, indicam um maior tempo de residência do metal na coluna de água, que pode ser mais facilmente disponibilizado para a biota (Xue e Sigg, 1998).

Entretanto, quando se analisa as concentrações relativas, em termos percentuais, verifica-se para as amostras do Rio Barigüi as maiores concentrações de cobre na fração dissolvida ($\geq 60\%$). Por outro lado, para o Rio Iguaçu apenas na amostra correspondente à primavera (87%) e para o Rio Belém na amostra coletada no outono (85%), o cobre encontra-se preferencialmente na fração dissolvida. Quando se verifica na Tabela 7, para os rios Iguaçu e Belém, nestas datas de coleta, encontram-se as menores concentrações de SST e as mais elevadas concentrações de COD, o que mostra a influência destes dois parâmetros na distribuição do cobre nos corpos aquáticos estudados.

Na Tabela 8 pode-se observar também que a porcentagem de Cup foi mais elevada para as amostras coletadas nos rios Belém e Iguaçu, indicando que, neste caso, o material particulado em suspensão exerce um importante papel na disponibilidade do metal.

A concentração de Cu lábil variou de 4,23 a valores inferiores a 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os quatro rios avaliados (Tabela 8). Entre as amostras do Rio Belém, a que corresponde à coleta da primavera apresentou a maior concentração de Cu lábil, apesar das

concentrações elevadas de SST encontradas. Neste caso, deve-se lembrar, como citado anteriormente, que a turbidez e a concentração de SST nesta coleta (Tabela 7) estão associadas ao intenso aporte de material das margens do rio oriundo de obras realizadas naquele dia a montante do ponto de coleta, e que talvez não signifique, necessariamente, material com capacidade de adsorção ou complexação para o cobre, devido à natureza do sólido.

Por outro lado, a amostra do Rio Iguaçu que apresentou a menor porcentagem de Cu na forma lábil (3%) também foi aquela com maiores percentuais de cobre dissolvido (87%) e níveis elevados de COD, mostrando neste caso, o efeito da interação Cu-MOD. Considerando, entretanto, a concentração de cobre lábil dos quatro rios avaliados evidencia-se baixa disponibilidade do metal em todas as amostras estudadas.

Muitos trabalhos publicados na década de 1970 mostravam que a disponibilidade do cobre para a biota era governada apenas pela presença do íon livre em solução (Chakoumakos *et al.*, 1979; Howarth e Sprague, 1978; Sunda e Guillard, 1976; Brown *et al.*, 1974; Pagenkopf *et al.*, 1974). Mais recentemente, entretanto, foi evidenciado que a concentração lábil, que compreende além do íon livre as formas fracamente ligadas, é a que está mais intimamente vinculada à biodisponibilidade do metal, e consequentemente, à sua toxicidade (Meylan *et al.*, 2004; Mylon *et al.*, 2003).

A contribuição dos sulfetos na complexação do cobre foi, em geral, menor para os rios Barigüi e Iraí, onde se observam também as maiores concentrações de OD (Tabela 7). Observando-se as porcentagens relativas de CuL e de CuS na Tabela 8, para todas as amostras coletadas, verifica-se uma predominância da complexação por outros agentes que não o sulfeto na fração dissolvida, entretanto, a contribuição dos sulfetos pode ser verificada mesmo em amostras com níveis de oxigênio em torno de 5 mg L⁻¹ (CONAMA 357, 2005), como no caso da amostra de inverno do Rio Iraí onde representou cerca de 40% do cobre complexado na fração dissolvida.

Dados referentes à especiação do metal foram empregados para uma avaliação da distribuição do cobre nos rios, conforme mostra a Figura 18. No gráfico ternário, relacionou-se as porcentagens de CuL que representa a fração de cobre ligado (complexado) na fração dissolvida; Cup que indica a porcentagem de cobre associado ao material particulado e Cu lábil. A somatória entre CuL, Cup e Cu lábil é igual ao teor de CuTR nas amostras.

Pode-se observar que existem diferenças significativas com relação à distribuição do cobre na coluna de água para os corpos aquáticos, nos pontos avaliados. As maiores

porcentagens de Cup foram observadas para àquelas amostras coletadas em ambientes onde se evidencia uma maior expansão urbana sobre a bacia, enquanto que no ambiente menos impactado o cobre permaneceu, preferencialmente, na fração dissolvida. Observa-se também concentrações baixas de CuLab para todas as amostras analisadas.

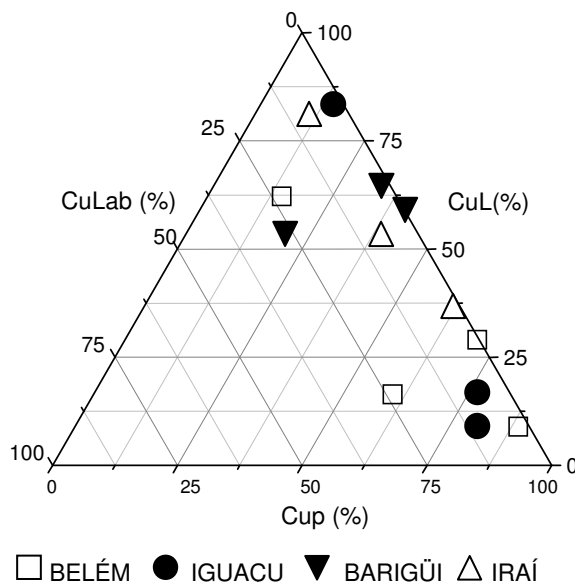


Figura 18. Gráfico ternário referente à distribuição relativa do cobre entre as formas: particulada (Cup), ligada (complexada solúvel CuL) e lábil (CuLab), nas amostras dos quatro rios estudados.

Além de apontar diferenças com relação à distribuição do metal em função do nível de ocupação e atividade na região da bacia, estes resultados sugerem que existe uma transferência do cobre da fração dissolvida para o material particulado conforme a coluna de água torna-se mais impactada pela atividade antrópica (Sodré e Grassi, 2007a).

Acredita-se que a maior porcentagem de cobre associado ao material particulado nos rios Belém e Iguaçu possa ser consequência do recobrimento deste material com matéria orgânica. Neste caso, a matéria orgânica particulada pode apresentar uma elevada reatividade e conferir sítios disponíveis a complexação do cobre que competem com os agentes complexantes presentes na fração dissolvida (Stiff, 1971). O enriquecimento das partículas em suspensão com matéria orgânica pode ser o principal fator responsável pela remoção de vários elementos da coluna de água (Peart e Walling, 1986).

Segundo Stum (1992) e Zachara e colaboradores (1994) substâncias húmicas de peso molecular elevado são preferencialmente adsorvidas nas superfícies dos minerais

em comparação aos demais compostos presentes na matéria orgânica dissolvida, que são menos aromáticos e possuem pesos moleculares menores. Grassi e colaboradores (2000) observaram que a presença de partículas inorgânicas recobertas com matéria orgânica pode alterar a distribuição do cobre em meio aquoso.

Segundo Shi e colaboradores (1998) o pH é um dos mais importantes fatores que controlam a adsorção do metal no material particulado em suspensão. Em um pH neutro, a adsorção de metais é favorecida, pois nesta faixa de pH as superfícies dos minerais encontram-se carregadas negativamente. Desta forma, a diminuição do pH para um valor abaixo do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material particulado (equilíbrio entre as cargas), pode contribuir para uma diminuição da adsorção do metal. Este efeito também pode ser responsável pela preferência do cobre em permanecer na fração dissolvida nas águas do Rio Iraí. Isto pode ocorrer, pois os valores de pH_{PCZ} para muitos minerais, tais como oxi-hidróxidos de ferro, variam entre 6,1 e 8,5 (Sparks, 1995).

A avaliação do grau de associação de metais junto ao material particulado e a presença do mesmo na fração dissolvida também foi realizada em termos do coeficiente de partição, K_D .

Na Figura 19 pode ser observado que os valores de $\log K_D$ variam na faixa de 3,8 a 5,4. A avaliação de $\log K_D$ em função dos teores de sólidos suspensos totais evidencia uma correlação decrescente entre os dados coletados para todas as amostras dos rios Iraí e Barigüi, e também para a amostra do Rio Belém coletada no outono e para a amostra do Rio Iguaçu coletada na primavera, ambas apresentando mais de 80% do cobre na fração dissolvida.

A princípio, um aumento nos níveis de sólidos em suspensão deveria provocar maior associação do cobre ao material particulado. Entretanto, o comportamento inverso tem sido relatado em diversos estudos que abordam a temática da partição de metais em ambientes aquáticos (Sodré e Grassi, 2007a; Prestes *et al.*, 2006; Lu e Allen, 2001; Grassi *et al.*, 2000)

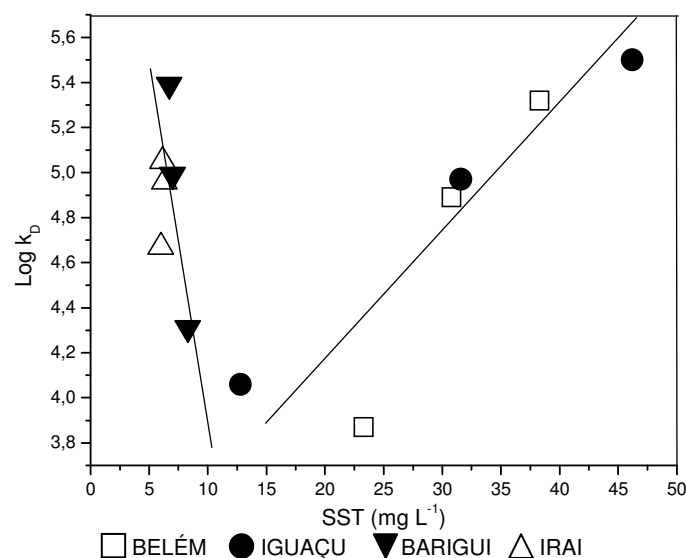


Figura 19. Coeficientes de partição do cobre (K_D) expresso em Log em função dos valores de SST (mg L^{-1}).

O comportamento evidenciado na Figura 18, para os rios Iraí e Barigüi, tem sido atribuído ao chamado efeito de concentração de partículas (ECP) que é explicado pela ocorrência de cobre associado a partículas coloidais, presentes na fração supostamente dissolvida (Benoit *et al.*, 1994).

Considerando que a separação entre as frações particulada e dissolvida de componentes presentes em águas naturais baseia-se em uma definição operacional, ou seja, a partir da filtração da amostra em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, ela está sujeita a limitações. De fato, colóides apresentam características típicas de materiais sólidos, porém permeiam pela membrana de filtração, sendo finalmente contabilizados como material dissolvido.

Os rios Iraí e Barigüi parecem conter níveis mais elevados de material coloidal que passa pela membrana de filtração. Em contrapartida, as amostras coletadas no Rio Iguaçu e no Rio Belém apresentaram sólidos em suspensão com características diferentes, evidenciando quantidades elevadas de sólidos grosseiros e, conseqüentemente, teores mais baixos de material de natureza coloidal (Sodré e Grassi, 2007a).

No caso dos rios Belém e Iguaçu, os teores de cobre total recuperável (Tabela 8) foram encontrados preferencialmente associados ao material particulado. Sabe-se que a taxa de sedimentação do material particulado em corpos aquáticos naturais depende, entre outros fatores, do tamanho das partículas.

Encontram-se descritos na literatura diferentes graus de associação de uma mesma espécie metálica com sólidos em suspensão de diferentes procedências ou características (Windom *et al.*, 1991; Grassi *et al.*, 2000). Muitos trabalhos têm relatado o emprego de sólidos-modelo para o estudo procedências ou características dos processos de adsorção e dessorção de metais no material particulado. Como adsorvente, a literatura descreve o uso de solos (Lee *et al.*, 1996; Sodré *et al.*, 2001), óxidos metálicos (Grassi *et al.*, 2000; Huang *et al.*, 1988), assim como sólidos de diferentes naturezas (Shi e Sengupta, 1991). Entretanto, nenhum destes sistemas teria condições de representar fielmente o material particulado natural presente na coluna de água. Embora estas partículas possam ser provenientes de fontes similares, tais como erosão de solos, ressuspensão de sedimentos, deposição atmosférica de aerossóis, entre outros, todas podem diferir quando são considerados parâmetros físicos como densidade, área superficial e teor de matéria orgânica. Tais aspectos podem alterar seus comportamentos quanto aos fenômenos de adsorção e/ou dessorção.

O material particulado suspenso não tem sido diretamente empregado em estudos de adsorção em função da dificuldade na concentração do mesmo (Whitehouse *et al.*, 1990). Normalmente, a concentração de sólidos suspensos em águas superficiais situa-se na faixa entre 5 e 50 mg L⁻¹. Nestes casos, um volume excessivo de amostra teria que ser processado para que a suspensão resultante pudesse conter uma concentração de sólidos suficientemente elevada para a realização de experimentos de adsorção (Sigg, 1998).

Com base nos resultados obtidos, acredita-se que a remoção do metal a partir da coluna d'água por sedimentação ocorra de forma mais acentuada para os rios Belém e Iguaçu, em oposição ao comportamento esperado para os rios Barigüi e Iraí. Nestes rios, a presença de maiores quantidades de cobre na fração dissolvida, e a ocorrência de colóides em concentrações mais elevadas, podem favorecer a permanência do cobre por mais tempo na coluna d'água.

A partição de uma espécie metálica em águas naturais exerce um papel importante no controle da especiação, uma vez que o conhecimento das condições que controlam a partição permite avaliar até que ponto uma espécie metálica pode ser transferida para a fração biodisponível (Lu e Allen, 2001).

Gundersen e Steinnes (2003) avaliaram a influência do pH na partição de metais em águas naturais e mostraram que em ambientes mais ácidos, com pH variando entre 3 e 6, menos de 10% do total do cobre encontrava-se associado ao material particulado. O

restante, cerca de 90%, encontrava-se presente na fração dissolvida. No presente trabalho, entretanto, observou-se uma pequena variação para os valores de pH entre as amostras dos quatro pontos de coleta (6,6 a 7,6), com exceção da amostra do Rio Iraí coletada no período de inverno que apresentou pH igual a 5,7. Esta amostra não só apresentou o menor valor de pH em comparação aos demais rios como também a menor porcentagem de cobre na fração dissolvida (38%) para este ponto de amostragem. Neste caso, esperava-se que o aumento na concentração de íons hidrogênio em solução contribuisse para a competição entre íons H^+ e os sítios de adsorção no material particulado, entretanto, favoreceu a competição pelos sítios de complexação disponíveis na fração dissolvida (Muller, 1996).

Portanto, não foi possível estabelecer para todas as amostras uma relação entre o coeficiente de distribuição e os valores de pH. Acredita-se ainda, que as características da matéria orgânica e dos sólidos em suspensão, de diferentes procedências e composição, foram determinantes para a distribuição entre as fases sólida e solúvel nos rios estudados.

As diferenças existentes entre as substâncias orgânicas que aportam em ambientes aquáticos a partir de inúmeras fontes podem provocar uma grande diversidade nas concentrações e nos tipos de matéria orgânica em corpos aquáticos receptores. É esperado, portanto, que diferentes tipos de matéria orgânica proporcionem diferentes concentrações de sítios ligantes capazes de complexar metais. Com base nestas evidências, o aporte de esgoto observado por Sodré (2005) nas águas do Rio Iguaçu e, que também acontece para o Rio Belém, pode ter contribuído para a ocorrência de substâncias orgânicas que apresentam diferentes características com relação à complexação de cobre quando comparadas àquelas encontradas nos rios Iraí e Barigüi.

Outra hipótese, alvo de investigação detalhada neste trabalho, refere-se à presença de elevadas concentrações de sulfetos em águas de rios sob maior influência dos descartes de efluentes não tratados. Neste caso, a formação de complexos solúveis com o sulfeto pode competir com a matéria orgânica dissolvida pela complexação do cobre, exercendo importante papel na especiação do metal na coluna d' água.

4.5 Contribuição dos Sulfetos Solúveis na Especiação do Cobre

De uma maneira geral, foi nos ambientes mais impactados que os sulfetos solúveis exerceram um papel determinante para o controle da especiação do cobre na

fração dissolvida. Para o Rio Iguaçu, a porcentagem de cobre ligado ao sulfeto variou entre 16 a 35% e, para o Rio Belém, entre 7 a 39% do CuTD (Figuras 20 e 21).

Conforme relatam Rozan e colaboradores (1999a) a comparação entre locais de coleta onde existe maior expansão urbana sobre a bacia e locais de nascentes preservadas revelou diferenças entre as concentrações de complexos de sulfeto de Cu e Zn. Nos locais impactados as concentrações eram de 15 nmol L^{-1} para complexos de sulfeto de cobre e 20 nmol L^{-1} para complexos de sulfeto de zinco, enquanto que, nos mesmos rios, mas em suas nascentes, a concentração de sulfetos para ambos os metais não foi maior que $3,5 \text{ nmol L}^{-1}$ (Rozan *et al.*, 1999a).

Os resultados obtidos em nossa pesquisa são semelhantes, sendo as concentrações de cobre complexado ao sulfeto, de uma maneira geral, menores para o Rio Iraí e mais elevadas para os Rios Belém e Iguaçu (Tabela 8).

Para as amostras do Rio Belém (Figura 20), verifica-se que os sulfetos solúveis tiveram um papel significativo na complexação do cobre na fração dissolvida, em todos os períodos do ano. Para a amostra coletada na primavera, foram responsáveis por 28% do cobre que se encontrava complexado, enquanto que a MOD respondeu por apenas 13%.

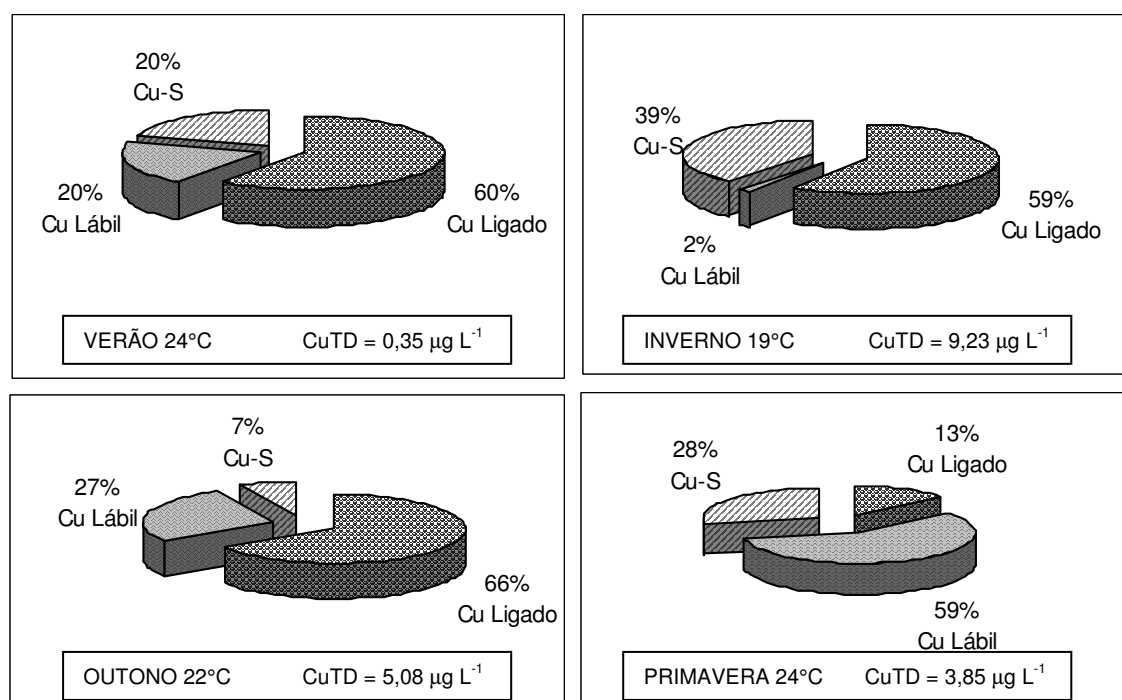


Figura 20. Gráficos representando a especiação do cobre para as amostras do Rio Belém.

As bacias hidrográficas de locais que sofrem os efeitos da urbanização são influenciadas pelos sistemas sépticos e efluentes de estações de tratamento de esgoto,

apresentando níveis mais elevados de sulfetos de cobre (Rozan *et al.*, 1999a). Na fase dissolvida, a formação de complexos CuS pode controlar a especiação, particularmente naqueles ambientes sujeitos a descargas de origem antropogênicas onde as concentrações de OD são extremamente baixas.

No caso da fração dissolvida das amostras do Rio Iguaçu (Figura 21) as porcentagens referentes à complexação do cobre pelos sulfetos solúveis foram elevadas em todas as amostras, chegando a 35%.

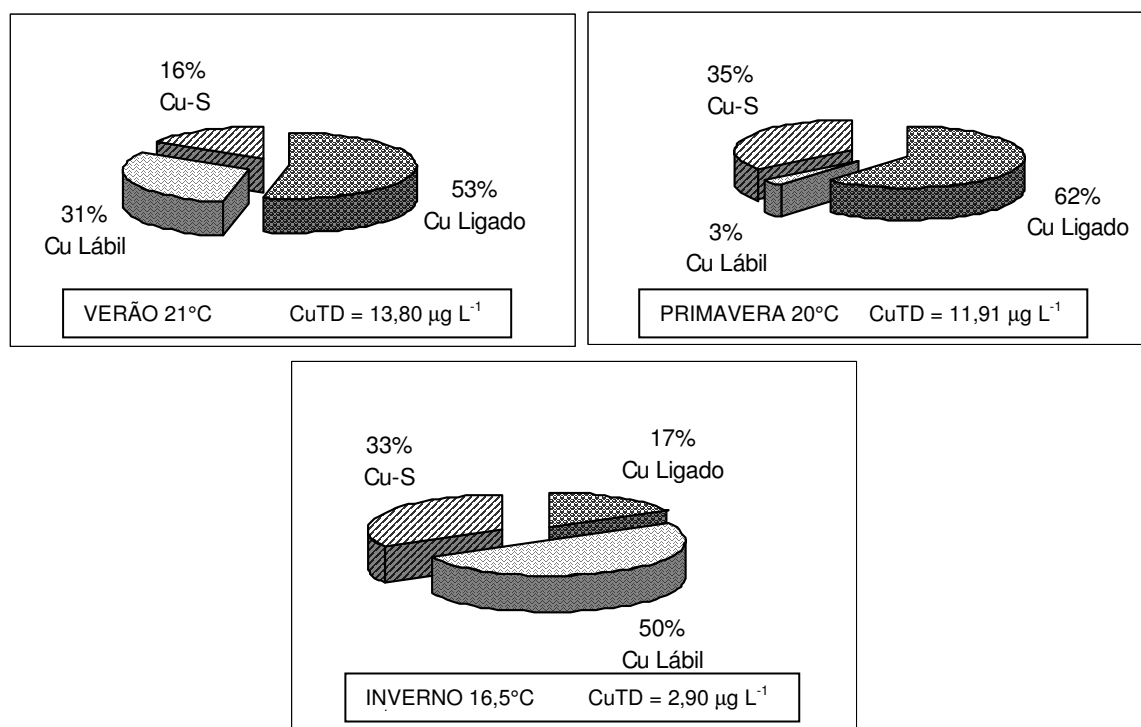


Figura 21. Gráficos representando a especiação do cobre para as amostras do Rio Iguaçu

Deve-se lembrar que todas as amostras dos rios Belém e Iguaçu apresentaram níveis muito baixos de OD ($<1,6 \text{ mg L}^{-1}$), o que deveria favorecer a complexação metal-sulfeto. Entretanto, a porcentagem de CuS determinado na fração dissolvida para amostras coletadas na RMC não guarda uma relação de dependência da concentração de OD. Amostras como a do Rio Irai coletada no período de inverno apresenta cerca de 40% do cobre na fração dissolvida associado ao sulfeto (Figura 22), e teores de OD em torno de $4,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Apesar disso, pode-se observar que em alguns casos a concentração de CuS é menor em função do aumento nos níveis de OD, como é o caso das amostras do Rio Irai (Figura 22) coletadas nos períodos de verão e de primavera. Tal fato permite evidenciar que o desenvolvimento de ambientes anóxicos, principalmente devido ao aporte de

esgotos nos rios localizados em regiões urbanas, pode favorecer a geração de espécies reduzidas de enxofre nestas águas que, por sua vez, são capazes de complexar metais na coluna de água.

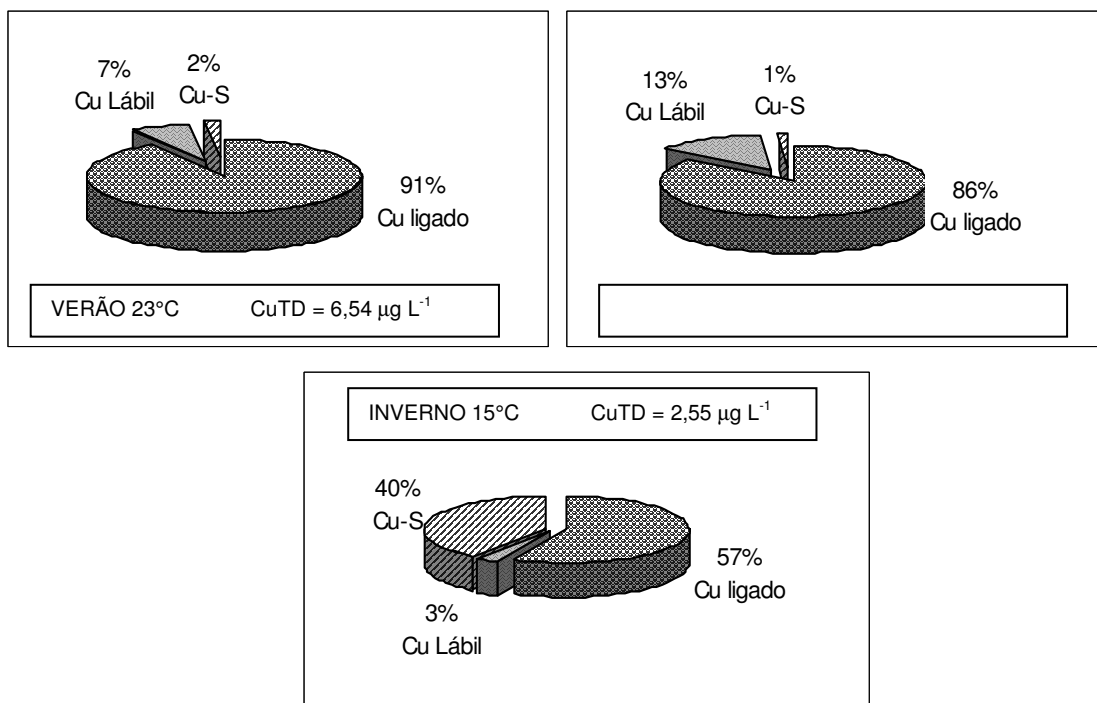


Figura 22. Gráficos representando a especiação do cobre para as amostras do Rio Iraí

Também para o Rio Barigüi (Figura 23), cujas amostras de inverno e primavera apresentaram OD em torno de 5 mg L⁻¹ verifica-se que os complexos de sulfeto representaram 6 e 5%, respectivamente, do cobre complexado na fração dissolvida.

Portanto, mesmo em ambientes menos afetados pela atividade antrópica, onde as concentrações de OD são mais elevadas, os sulfetos solúveis também contribuíram de maneira significativa para a complexação do cobre na fração dissolvida. Como já foi mencionado, tal fato deve estar relacionado, provavelmente, à ocorrência de sulfetos oriundos de processos naturais.

As menores concentrações de complexos de sulfeto de Cu estão relacionadas às bacias hidrográficas de locais menos impactados. Neste caso, o sulfeto pode chegar aos cursos de água a partir do solo. Em todos os solos, em maior ou em menor intensidade, ocorre a redução do sulfato a sulfeto, o que representa uma fonte deste último para as águas naturais. Em solos bem drenados, SO₄²⁻ é a forma inorgânica predominante, entretanto em solos alagados ou em condições anóxicas as formas reduzidas, principalmente sulfetos e H₂S, são as mais importantes, e em condições de aridez ou má

drenagem pode ocorrer o acúmulo de sais solúveis de enxofre (Vitti, 1988). Devido à solubilidade, estas espécies podem ser carregadas para os cursos de água através da drenagem superficial, pela ação da água da chuva ou água de irrigação.

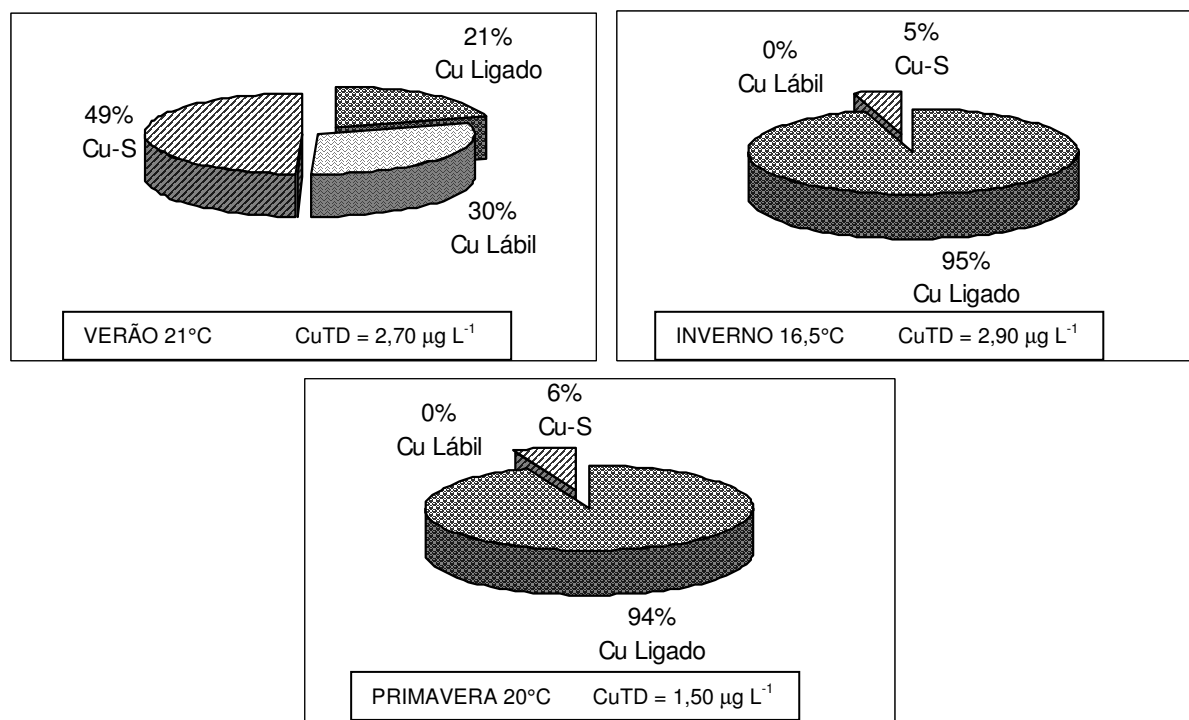


Figura 23. Gráficos representando a especiação do cobre para as amostras do Rio Barigüi

Rozan e Benoit (1999b) verificaram a presença de complexos CuS em rios localizados na Bacia do Rio Delaware, mesmo em áreas mais preservadas. Entretanto, em rios de regiões mais impactadas nesta mesma bacia, as concentrações de CuS foram cerca de 4 vezes maiores.

Neste trabalho, os níveis de CuS foram cerca de 20 vezes maiores nos ambientes mais impactados. Para o Rio Iguaçu, por exemplo, os valores de cobre complexado ao sulfeto estiveram entre 16 e 35% do CuTD, enquanto que para o Rio Iraí, valores de até 1% foram encontrados. Esta maior diferença entre os ambientes estudados, quando comparada aos resultados mostrados por Rozan e Benoit (1999b), evidencia que o aporte de esgotos constitui um dos principais aspectos responsáveis pela presença de complexos de sulfetos com o cobre em rios localizados em regiões densamente urbanizadas desta bacia. Outro dado importante nesta comparação diz respeito à concentração de OD. Enquanto nos rios examinados por Rozan e Benoit (1999b) os teores de OD estiveram entre 12 a 20 mg L^{-1} , nesta pesquisa apresentaram valores entre 0,2 e 6,7 mg L^{-1} .

Os resultados ratificam o que tem sido observado nas determinações de complexos CuS e estão de acordo com os recentes relatos na literatura (Sukola *et al.*, 2005; Bowles *et al.*, 2003; Mylon *et al.*, 2001; Rozan *et al.*, 2000; Rozan e Benoit, 1999b). Confirmando que é preciso considerar a importância da participação dos sulfetos solúveis como agentes complexantes para o cobre e para a compreensão dos aspectos que governam a especiação de metais em águas naturais. A MOD assim como os sulfetos solúveis tem papéis relevantes na complexação do cobre e, portanto, no comportamento deste metal na fração dissolvida dos corpos aquáticos avaliados.

Entretanto, as diferentes contribuições de ambos os ligantes nestes ambientes não puderam ser explicadas apenas em função das concentrações de OD e de COD nas amostras. Considerando a influência dos fatores geoquímicos nos diferentes ambientes estudados e os diversos níveis de impactação desta Bacia, acredita-se que os desempenhos observados possam ser conseqüências da constituição química, física e mineralógica da fração dissolvida, marcadamente a fração coloidal e a matéria orgânica dissolvida.

4.6 Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida Natural Empregando Fluorescência

Para avaliar as características de diferentes grupos de estruturas orgânicas presentes na MOD dos rios em estudo foram conduzidos experimentos baseados em espectroscopia de fluorescência molecular utilizando-se os modos de emissão e sincronizado.

A MOD pode apresentar variações quanto tamanho e densidade molecular, concentração e tipos de sítios complexantes, aromaticidade, entre outros. O conhecimento destes aspectos tem sido considerado um grande desafio em diversos estudos que abordam a caracterização destas substâncias e, especialmente, seu comportamento frente a espécies metálicas (Rocha e Rosa, 2003; Peuravuori *et al.*, 2002; Parlanti *et al.*, 2000; Ismaili *et al.*, 1998; Nieke *et al.*, 1997; Senesi, 1990a; Senesi, 1990b).

As modalidades de fluorescência mais utilizadas em estudos ambientais são: a emissão e a sincronizada. Normalmente, para se obter um espectro de emissão de fluorescência costuma-se definir um comprimento de onda específico para excitação dos componentes da amostra para a obtenção dos sinais de emissão em uma extensa faixa espectral. Esta modalidade de fluorescência é a mais empregada em estudos

envolvendo a caracterização da MOD em águas naturais (Frimmel, 1998; Chen *et al.*, 2002).

A Figura 24 mostra os espectros de fluorescência de emissão para amostras de águas naturais dos rios em estudo neste trabalho, filtradas em membrana 0,45 µm. Neste gráfico, a intensidade de fluorescência está expressa em unidades arbitrárias (u.a.).

Observa-se para os espectros de todos os rios analisados uma banda que ocupa uma extensão região, denominada “deslocamento de stoke” e uma pequena banda centrada em 375 nm, atribuída ao espalhamento Raman. A intensidade máxima de fluorescência aparece centrada em 421 nm para os rios Belém e Iguaçu; e 428 nm para os rios Barigüi e Iraí.

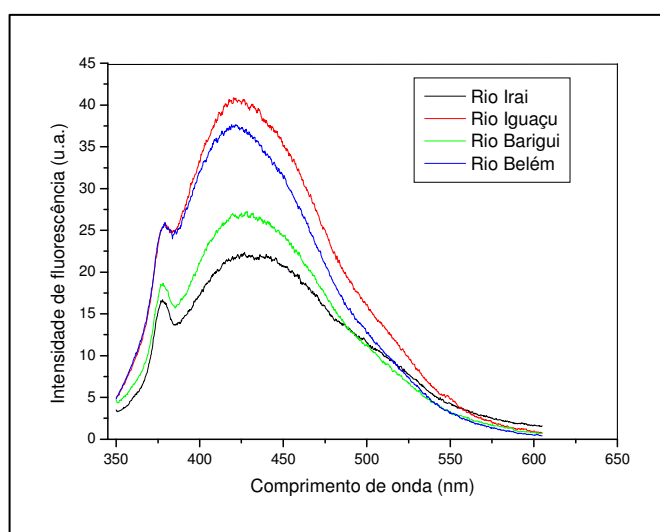


Figura 24: Espectros de fluorescência molecular – modo de emissão – para amostras filtradas (0,45 µm) dos rios Belém, Iguaçu, Barigüi e Iraí. $\lambda_{exc}=330$ nm.

Westerhoff e Anning (2000) avaliaram as características espectroscópicas de substâncias húmicas aquáticas de referência e de amostras de águas naturais coletadas em diversos rios do estado do Arizona, nos EUA. Com base em espectros de emissão de fluorescência os autores puderam verificar que amostras mais humificadas apresentavam maiores comprimentos de onda de máxima emissão.

A modalidade de fluorescência sincronizada também vem sendo amplamente empregada devido à possibilidade de se obter informações adicionais com relação à constituição estrutural de compostos orgânicos, em comparação à modalidade de emissão (Senesi, 1990a; Pullin e Cabaniss, 1995; Chen *et al.*, 2003). Esta técnica foi sugerida pela primeira vez por Lloyd (1971). Neste tipo de modalidade de fluorescência,

os comprimentos de onda de excitação e de emissão são monitorados de forma sincronizada com um intervalo constante entre ambos.

Recentemente, Peuravuori e colaboradores (2002) avaliaram o comportamento de diferentes frações húmicas aquáticas empregando fluorescência sincronizada e evidenciaram a presença de diferentes estruturas orgânicas em várias regiões espectrais. Portanto, a identificação de diferentes grupos de estruturas orgânicas presentes nas amostras pode ser realizada por meio de espectroscopia de fluorescência sincronizada.

Neste trabalho, o modo sincronizado foi empregado na caracterização de amostras dos rios estudados. A Figura 25 apresenta espectros de fluorescência para amostras de águas naturais dos rios Iguaçu, Belém, Barigüi e Iraí, onde a intensidade de fluorescência, normalmente expressa em unidades arbitrárias (u.a.) foi normalizada empregando os teores de COD determinados nas amostras. É possível observar que os espectros para as amostras dos rios estudados mostraram picos bem definidos em diversas regiões espectrais que podem ser atribuídas a diferentes espécies orgânicas.

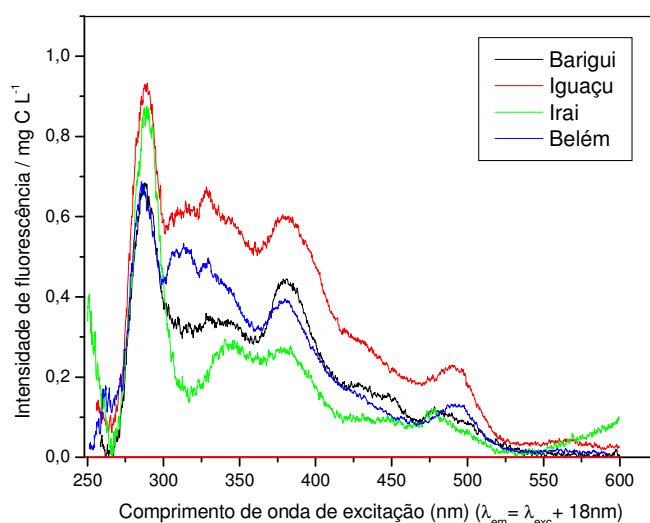


Figura 25: Espectros de fluorescência molecular – modo sincronizado – para amostras filtradas (0,45 μ m) dos rios Iguaçu; Belém; Barigüi; Iraí. ($\Delta\lambda = 18$ nm)

Podem ser notadas diferenças marcantes entre as características da matéria orgânica dissolvida dos rios estudados. No entanto, o pico com maior intensidade de emissão em todos os espectros aparece centrado na faixa A entre 287 nm e 289 nm, indicando uma maior concentração relativa de aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos com estrutura alifática altamente conjugada na composição da MOD nesses corpos aquáticos.

Todas as amostras apresentaram fluorescência em 380 nm indicando, segundo Peuravuori e colaboradores (2002), presença de estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados. Apenas para o espectro do Rio Iraí pode-se observar fluorescência na faixa C (340-370 nm) indicando presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com 3 a 4 anéis conjugados (Tabela 9).

Observa-se similaridade entre os espectros de fluorescência sincronizada para os rios Belém e Iguaçu. As amostras desses rios apresentaram uma maior variabilidade de picos bem definidos em comparação às demais sugerindo a presença de compostos orgânicos de diferentes tipos nas águas desses rios. Segundo Sodré e Grassi (2007b) este fato pode estar relacionado ao aporte de matéria orgânica de composição diversa a partir das regiões mais urbanizadas. Além de estruturas fluorecendo nas faixas A e C como anteriormente mencionado, foram observados picos na faixa B (302 – 340 nm) que corresponde à presença de naftaleno e seus derivados; e também para ambos os rios na faixa G (487-510 nm) não caracterizada por Peuravuori *et al.* (2002).

Tabela 9. Regiões do espectro que apresentam fluorescência para as amostras dos quatro rios estudados na modalidade sincronizada.

RIOS	Região A 260 a 302 nm	Região B 302 a 340 nm	Região C 340 a 370 nm	Região D 370 a 420nm	Região E 420 a 438nm	Região F 438 a 487nm	Região G 487 a 510 nm
BARIGÜI	288			380	429	478	
BELÉM	260, 287	314, 330		380			494
IGUAÇU	288	328		380			490
IRAÍ	289		342	380		478	

Os espectros sincronizados das amostras dos rios Iraí e Barigüi revelaram picos bem definidos, centrados em 478 nm na região designada F, que podem ser atribuídos à presença de compostos alifáticos altamente conjugados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com 3 a 7 anéis conjugados. Além disso, é interessante destacar que estruturas do tipo lignina costumam igualmente fluorescer nesta região, onde o aparecimento de picos também tem sido atribuído à presença de substâncias húmicas que podem conferir uma maior aromaticidade à matéria orgânica natural (Westerhoff e Anning, 2000).

A MOD também foi avaliada através de sua capacidade de complexação empregando-se espectroscopia de fluorescência molecular nos modos de emissão e sincronizada, e com monitoramento do pH durante o processo. A interação entre espécies metálicas e a matéria orgânica presente em corpos aquáticos têm sido frequentemente avaliada por métodos eletroquímicos tais como voltametria e

potenciometria que, no entanto, não permitem a distinção entre as diferentes espécies presentes na fração dissolvida e que contribuem para a complexação de metais (Sodré e Grassi, 2007b).

Para se avaliar isoladamente a influência da MOD natural por meio de técnicas eletroquímicas, por exemplo, seriam necessárias a extração, a purificação e o fracionamento destas substâncias. Entretanto, sem que seja necessário um procedimento prévio de extração ou fracionamento da MOD natural, a capacidade de complexação pode ser avaliada por meio de técnicas de fluorescência (Ryan *et al.*, 1983), pois a interação entre substâncias húmicas e metais pode causar a atenuação do sinal de fluorescência através da formação de complexos estáveis e não-fluorescentes.

A adição de quantidades crescentes de cobre à amostra filtrada do Rio Iraí foi capaz de provocar a atenuação gradativa na intensidade de emissão para, praticamente, toda a faixa espectral (Figura 26). Os espectros foram obtidos com excitação em 330 nm e o pico de máxima emissão, cujo valor foi monitorado durante todo o procedimento experimental, apareceu centrado em 409 nm.

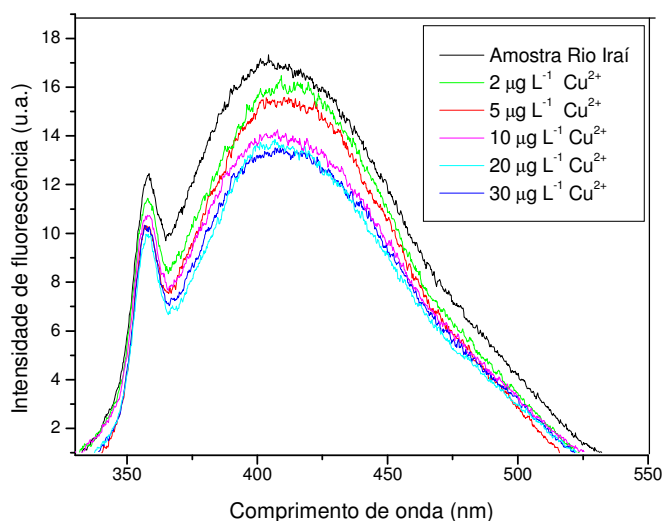


Figura 26. Espectros de fluorescência molecular – modo de emissão - para amostra filtrada (0,45 µm) do Rio Iraí titulada com cobre. $\lambda_{exc}=330$ nm.

Quando se compara o comportamento das amostras dos quatro rios frente à adição de quantidades crescentes de Cu^{2+} (Figura 27), verifica-se um comportamento diferenciado, mas uma resposta positiva quanto à atenuação do sinal para todas elas, indicando a formação de complexos com a MOD que não exibem fluorescência.

As curvas de supressão de fluorescência para todas as amostras estudadas são mostradas na Figura 27. A atenuação do sinal de emissão de fluorescência, em função

da concentração de cobre adicionado às amostras, ocorreu em 421 nm para a MOD dos rios Belém e Iguaçu; e 428 nm para os rios Barigüi e Iraí, excitadas em 330 nm, apresentando um comportamento típico esperado para a titulação de amostras naturais contendo matéria orgânica dissolvida (Seitz, 1981).

O sinal de fluorescência obtido na modalidade de emissão para a amostra do Rio Barigüi apresentou uma pequena atenuação durante a titulação, indicando que após a adição de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} nessa amostra ainda permanecem componentes orgânicos fluorescentes, ou seja, provavelmente estruturas com capacidade de complexação para quantidades adicionais de metal.

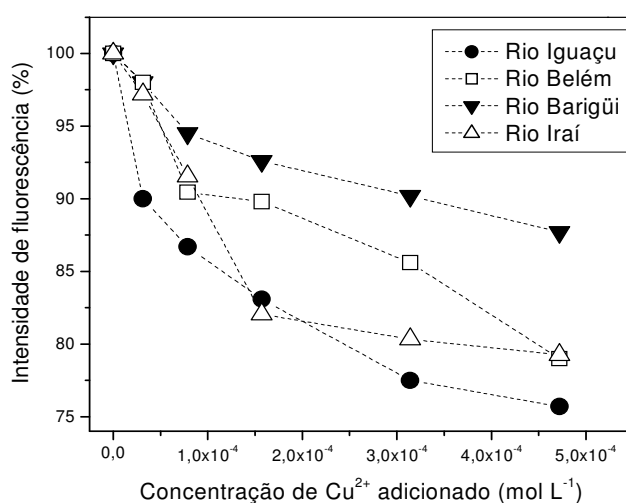


Figura 27: Curva de supressão de fluorescência para a matéria orgânica dissolvida, dos rios em estudo, frente ao cobre. Amostras coletas de verão. Modalidade emissão ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 330/425 \text{ nm}$)

As amostras dos demais rios tiveram uma redução significativa da fluorescência pela adição do metal durante toda a titulação, sendo que para o Rio Iraí, após a terceira adição, alterações na intensidade de fluorescência praticamente não foram mais verificadas.

Os resultados obtidos durante a titulação das amostras com cobre foram tratados empregando-se o modelo matemático desenvolvido por Ryan e Weber (1982). A equação matemática é a seguinte:

$$I = \left(\frac{I_{ML} - 100}{2K[L]} \right) \cdot \left[(K[L] + K[M] + 1) - \sqrt{(K[L] + K[M] + 1)^2 - 4K^2[L][M]} \right] + 100 \quad (10)$$

onde, I_{ML} representa um valor limitante de intensidade na qual a fluorescência não diminui em função da adição de metal, ou seja, a fluorescência residual; K indica a

constante de estabilidade condicional para o complexo CuL , $[\text{L}]$ corresponde à concentração de sítios ligantes, ou seja, a capacidade de complexação e $[\text{M}]$ é a concentração do metal adicionado. A Figura 28 mostra curvas de titulação de amostra dos rios Belém e Iguaçu com cobre e a aplicação da equação 10 sobre os dados originais.

Pode-se observar que o modelo empregado foi capaz de promover o ajuste dos dados originais, sendo que o coeficiente de correlação (R) foi igual a 0,996 para a amostra do Rio Belém e 0,989 para a amostra do Rio Iguaçu. Neste caso, a linha cheia representa o melhor ajuste dos dados pelo modelo descrito na equação 10.

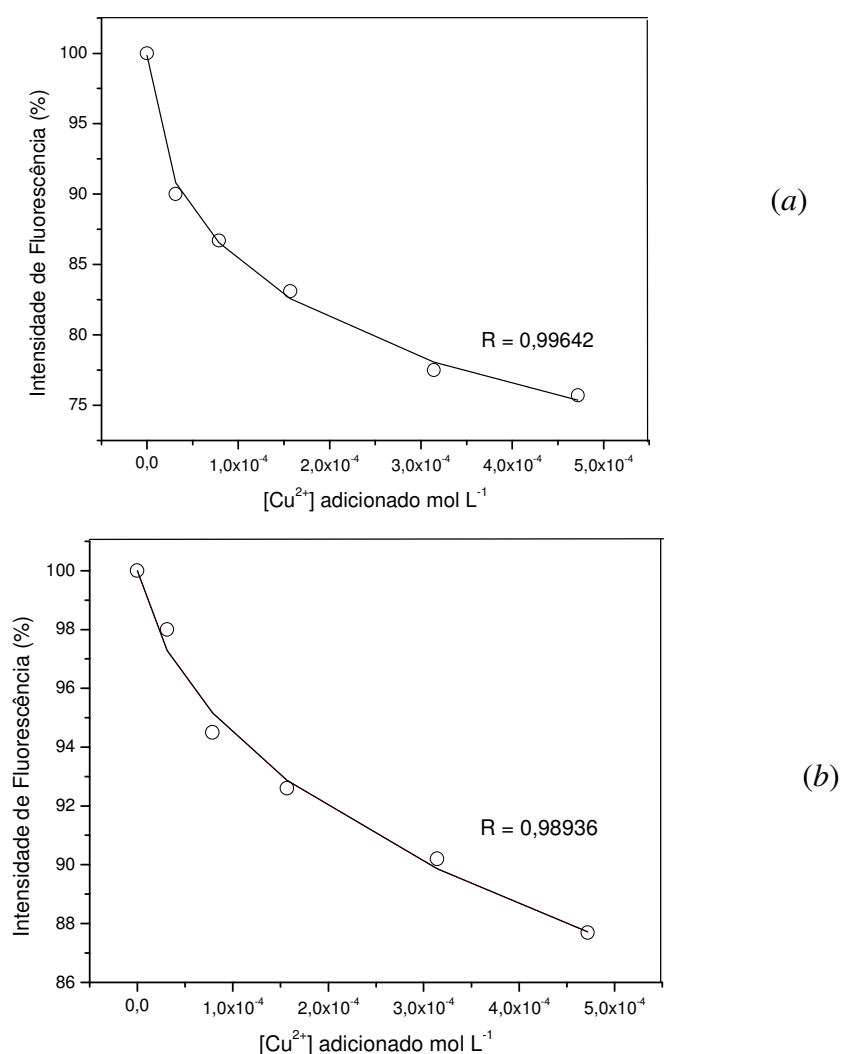


Figura 28. Curva de supressão de fluorescência para amostras dos rios (a) Belém e (b) Iguaçu frente ao cobre. Modalidade emissão ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 330/450 \text{ nm}$). A linha cheia representa o ajuste da equação 9 sobre os dados.

Com base na curva de supressão foi possível calcular os valores de I_{ML} , K e $[L]$ para a interação do cobre com a MOD presente nas amostras estudadas (Tabela 10)

Segundo Ryan e Weber (1982), o valor de I_{ML} representa a fluorescência residual da amostra que permanece após a adição do metal. No caso, por exemplo, do Rio Belém, o valor de I_{ML} mostra que apenas 38,75% dos componentes orgânicos fluorescentes presentes na amostra apresentaram seus sítios complexantes ocupados com o cobre após a titulação. Não foram verificadas variações significativas quanto à concentração de sítios $[L]$ e de $[K]$ quando se compara os valores obtidos para todas as amostras, sendo a amostra do Rio Belém com a maior concentração de sítios ligantes e os complexos CuL formados na amostra do Rio Iraí com constantes de estabilidade condicionais mais elevadas.

Tabela 10: Valores obtidos para I_{ML} , K e $[L]$ a partir da aplicação do modelo de Ryan e Weber (1982) para os resultados obtidos durante titulação das amostras naturais (coleta de verão).

Amostras	I_{ML}	Log K	$[L]$ (mmol L ⁻¹)
BELÉM	61,25	3,35	4,4
IGUAÇU	51,37	2,51	2,8
BARIGÜI	17,25	2,68	1,7
IRAÍ	79,00	6,89	1,8

Pode-se observar, entretanto, que os valores de Log K obtidos por voltametria durante a titulação da amostra são superiores aos obtidos por supressão de fluorescência. Isto ocorre, principalmente, devido às diferentes faixas de concentração de cobre utilizadas para a titulação das amostras e obtenção dos parâmetros de complexação empregando-se as duas técnicas. Cao e colaboradores (2004) observaram que as constantes de ligação obtidas por voltametria de redissolução anódica foram superiores àsquelas determinadas por supressão de fluorescência devido a concentrações mais elevadas de cobre empregadas durante a titulação empregando fluorescência.

Após a aplicação do modelo descrito na equação 10, observou-se que a utilização da espectroscopia de fluorescência empregando o modo de emissão mostrou-se eficiente na identificação dos grupos químicos presentes na MOD das amostras e que interagem com o cobre.

Para se obter diferentes parâmetros de complexação, relativos às diferentes estruturas orgânicas presentes em águas naturais, pode-se monitorar a supressão do sinal de fluorescência por meio da modalidade sincronizada (Silva *et al.*, 1998). Neste caso, o principal objetivo foi avaliar se a supressão do sinal de fluorescência decorrente da adição de metal pode ocorrer preferencialmente em determinadas regiões espectrais e que, desta maneira, pode ser atribuída a diferentes compostos orgânicos identificados no modo sincronizado.

A fluorescência sincronizada permite que se avaliem as características complexantes da MOD, identificando os diferentes picos que podem ser atribuídos a estruturas orgânicas distintas. Para os espectros obtidos através da modalidade sincronizada observa-se que a adição de cobre foi capaz de provocar uma atenuação em toda a faixa espectral, mas a supressão do sinal de fluorescência também não se mostrou uniforme.

Pode ser observado, por meio da supressão do sinal de fluorescência nas regiões B, D e G que naftaleno e seus derivados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formados por cerca de cinco anéis conjugados, e estruturas não identificadas por Peuravuori e colaboradores (2002) que fluorescem entre 487 e 510 nm são os principais agentes complexantes nas águas dos rios Belém e Iguaçu. No caso da amostra do Rio Belém as estruturas associadas à faixa G, são predominantes na complexação do cobre adicionado durante toda a titulação da amostra (Figura 29).

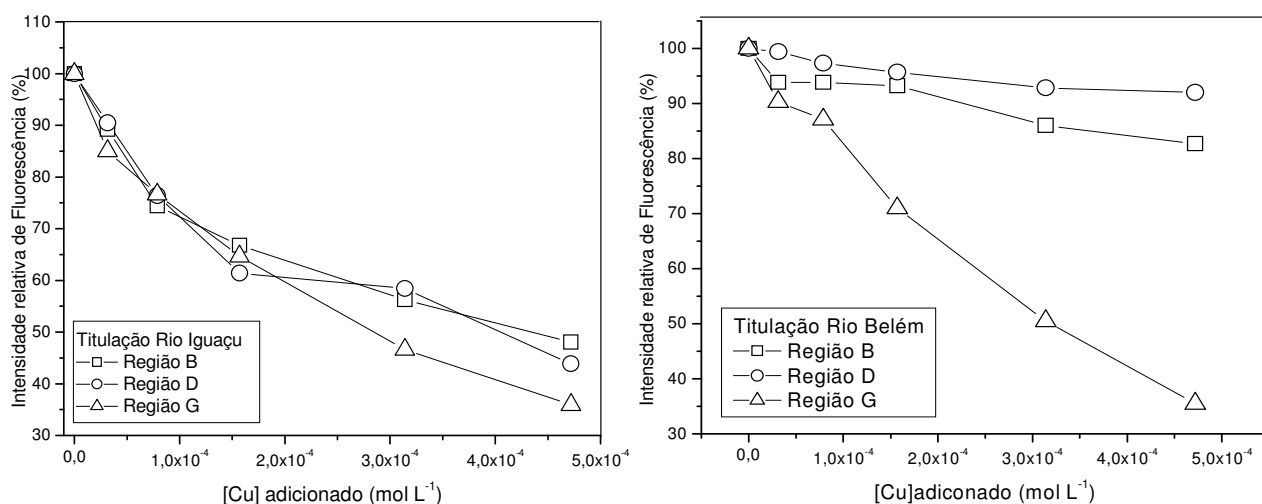


Figura 29: Gráficos representativos da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostras filtradas (0,45 μ m) dos rios Iguaçu e Belém, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18$ nm). Sendo: Região B (302 a 340 nm); Região D (370 a 420 nm); Região G (487 e 510 nm).

Para a amostra do Rio Iraí (Figura 30) observou-se que a região espectral C centrada em 342 nm, apresentou uma curva de supressão bem definida durante todo o experimento de titulação com o cobre, indicando que, neste rio, estruturas aromáticas contendo cerca de três a quatro anéis conjugados tiveram importante papel na complexação do metal.

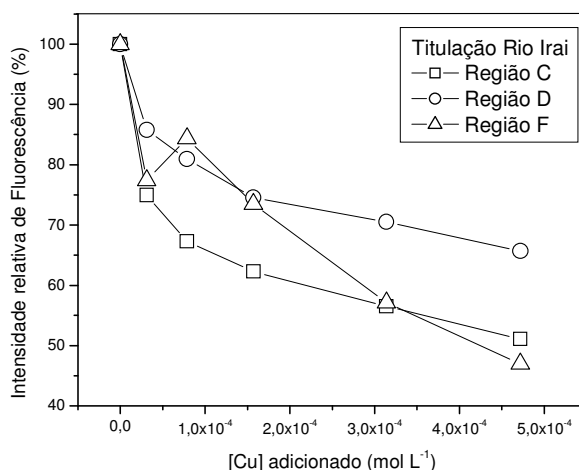


Figura 30: Gráfico representativo da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostras filtradas (0,45 μm) do Rio Iraí, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$). Sendo: Região C (340 a 370 nm); Região D (370 a 420 nm); Região F (438 a 487 nm).

Quanto ao Rio Barigüi (Figura 31), verificou-se que compostos formados por sete anéis aromáticos conjugados, presentes na região F, foram relevantes na complexação do cobre desde o início do procedimento de titulação, principalmente a partir da terceira adição. Lembrando que estruturas do tipo lignina, relacionadas à presença de matéria orgânica mais humificada, costumam fluorescer nesta região. Estruturas identificadas nas regiões espectrais D e E também mostraram-se importantes constituintes da MOD do Rio Barigüi, mas não foram as mais influentes na complexação do Cu^{2+} .

Observa-se que o sinal de fluorescência para as regiões C e D apresentou uma atenuação mais significativa a partir da segunda adição de Cu^{2+} , e para a região F a partir da terceira adição. A partir de então, verificou-se diversos comportamentos: algumas regiões tiveram atenuação do sinal em cada adição, outras permaneceram inalteradas apesar da adição, ou ainda, tiveram a fluorescência suprimida apenas após a última adição que correspondeu a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Este fato pode indicar que certas estruturas presentes na MOD apenas contribuem com a complexação do metal depois que outros sítios de complexação estejam totalmente ocupados pelo cobre.

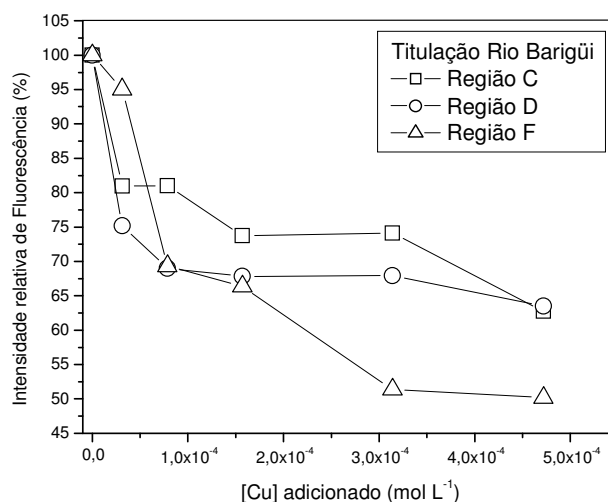


Figura 31: Gráfico representativo da atenuação da fluorescência em regiões específicas do espectro (Fluorescência molecular – modo sincronizado) - para amostra filtrada (0,45 µm) do Rio Barigüi, tituladas com cobre ($\Delta\lambda = 18$ nm). Sendo: Região C (340 a 370 nm); Região D (370 a 420 nm); Região F (438 a 487 nm).

A natureza da matéria orgânica parece ser a principal causa das diferenças encontradas entre os rios estudados. Considerando a localização dos pontos de coleta, diferenças significativas são observadas quando comparados locais em áreas ambientalmente mais preservadas e locais densamente urbanizados e fortemente impactados pelo aporte de efluentes de esgoto tratado e não-tratado (Sodré e Grassi, 2007b). As características observadas quanto ao comportamento frente à adição do Cu^{2+} permitiram diferenciar a MOD presente nas águas dos rios estudados, identificando, para cada amostra, as estruturas responsáveis pela complexação do metal (Tabela 11).

Tabela 11. Regiões de supressão nos espectros de fluorescência durante as titulações da MOD com Cu^{2+} para os rios estudados.

RIOS	PRINCIPAIS REGIÕES DE SUPRESSÃO	ESTRUTURAS ORGÂNICAS ASSOCIADAS ÀS REGIÕES
Belém e Iguaçu	330 – 348nm (Região B)	Naftaleno e seus derivados.
	400 – 418nm (Região D)	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formados por cerca de cinco anéis conjugados.
	487 - 510 nm (Região G)	Estruturas não identificadas*
Barigüi e Irai	355 – 373nm (Região C)	Estruturas aromáticas contendo cerca de três a quatro anéis conjugados.
	400 – 418nm (Região D)	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formados por cerca de cinco anéis conjugados.
	460 – 478nm (Região F)	Estruturas aromáticas contendo cerca de sete anéis conjugados; estruturas do tipo lignina.

*Peuravuori e colaboradores (2002)

Neste trabalho, foram observados diferentes comportamentos da MOD nos espectros de fluorescência durante as titulações com Cu^{2+} para todos os rios. Acredita-se que estas diferenças estejam associadas à forma de interação entre a MOD e o cobre, levando-se em conta os tipos de estrutura presentes na MOD e a capacidade de estabelecer interações estáveis com o metal. Estes estudos ampliaram as considerações sobre o comportamento e a distribuição do cobre na coluna d'água, fornecendo subsídios para uma avaliação mais abrangente sobre a biodisponibilidade do metal.

4.7 Cálculos de Especificação a Partir de Programa Computacional de Equilíbrio Químico

Os resultados obtidos através do programa MineqL+, versão 4.5, sobre a especiação do cobre nas amostras estudadas e sobre a contribuição dos sulfetos solúveis e da MOD na complexação deste metal estão baseados na utilização de dados experimentais desta pesquisa. Idealmente, as concentrações calculadas de vários complexos em solução correspondem àquelas realmente existentes no meio e são verificadas usando técnicas analíticas confiáveis. A exatidão dos resultados obtidos através de cálculos de especiação dependerá também da validade das constantes empregadas para alimentar o programa (Twiss *et al.*, 2000).

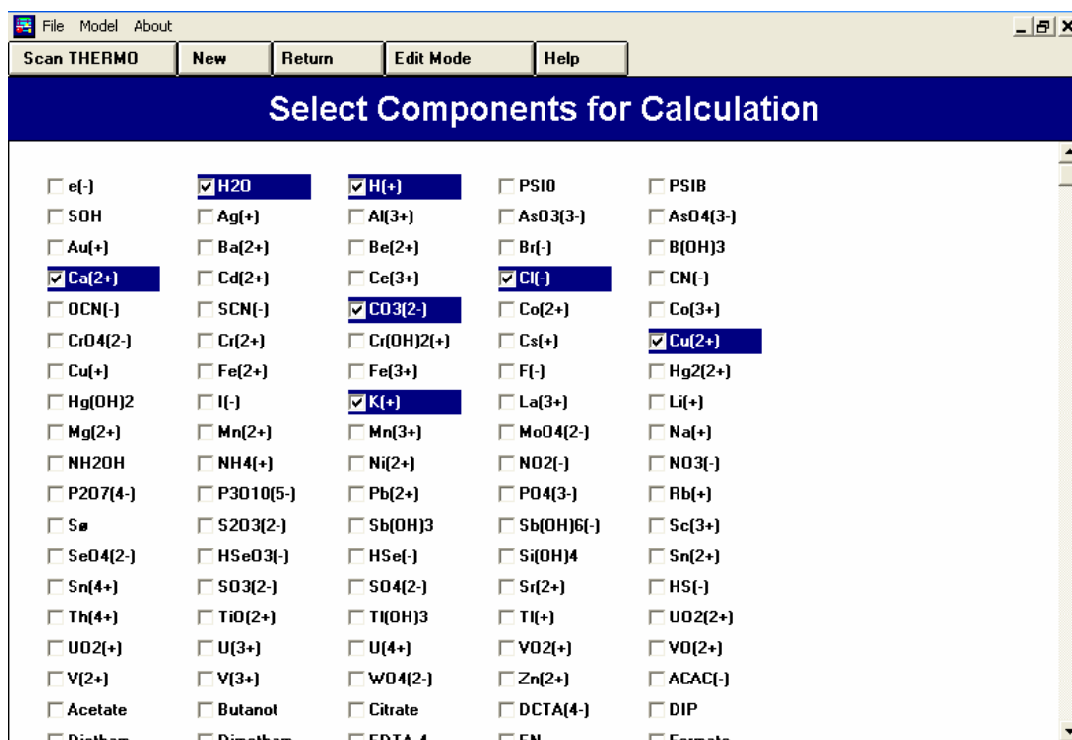


Figura 32. Página inicial do programa MineqL+, versão 4.5, para seleção dos componentes do meio em estudo.

Para aplicação do programa foram inicialmente selecionados os principais componentes do meio em estudo (Figura 32), que neste caso são o íon metálico de interesse (Cu^{2+}), os íons K^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , além dos agentes complexantes MOD e S^{2-} . Para ambos os complexantes considerou-se a razão estequiométrica 1:1 e a carga -2. Os cálculos foram realizados para cada amostra estudada, sendo as concentrações dos componentes selecionados expressas em mol L^{-1} . Para a concentração do cobre empregou-se o valor de CuTD, uma vez que o estudo da especiação está voltado para a fração dissolvida da amostra. No caso da MOD os valores utilizados referem-se à concentração de COD determinada para cada amostra. Para o íon sulfeto empregou-se a soma das concentrações inicialmente obtidas em pH natural antes da purga com N_2 , às concentrações determinadas após a última acidificação em pH 2,8 durante o procedimento de titulação ácida.

Os valores de pH inseridos são aqueles obtidos *in situ* para cada amostra enquanto que para a pressão de CO_2 foi atribuído valor de $10^{-3,5}$ atm considerando aberto o sistema em estudo. Segundo Schecher e MacAvoy (1994) para a pressão parcial de CO_2 são necessários ajustes quando se emprega o programa MineqL+ pois os dados padrões do programa consideram uma pressão parcial de 1 atm, o que não corresponde a pressão parcial de CO_2 na atmosfera terrestre, entretanto o valor de 21,66 correspondente à pressão atmosférica ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$), pode ser inserido no programa. Omitir essa correção pode resultar em uma superestimativa da concentração de carbonatos e seus complexos.

Quanto às constantes de estabilidade, para os complexos Cu-MOD foram empregados para cada amostra os valores de log K obtidos através da aplicação da Linearização de Ruzic, durante titulação da amostra com solução de Cu^{2+} , conforme descrito anteriormente; e para os complexos CuS empregou-se o valor indicado por Sukola e colaboradores (2005), onde log K é igual a 12,1.

O estudo foi direcionado ao comportamento do cobre nas condições específicas de cada amostra. Através dos resultados observou-se, de maneira geral, que as concentrações do íon livre Cu^{2+} foram extremamente baixas, entre 10^{-12} a 10^{-16} mol L^{-1} . A concentração para cobre livre não foi obtido diretamente através de procedimento experimental, apenas a concentração de Cu lábil, que inclui além do íon livre Cu^{2+} , as espécies fracamente ligadas, que são cineticamente lábeis ou biodisponíveis.

Visto que as concentrações de Cu lábil obtidas experimentalmente foram pequenas, variando de 4,23 a valores inferiores a 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, conforme Tabela 8 (página

56) para as amostras dos quatro rios avaliados, a presença de valores baixos para Cu^{2+} livre eram esperados. Quanto à competição entre MOD e S^{2-} pela complexação do cobre verificou-se através da utilização do programa que nas condições dadas, o íon metálico encontra-se preferencialmente complexado à MOD, com exceção da amostra do Rio Belém (primavera) com 84% dos complexos do tipo CuS, das amostras do Rio Iguaçu (inverno e Primavera) com, respectivamente, 87% e 82% do cobre complexado como CuS e da amostra do Rio Barigüi (verão) em que CuS correspondeu a 56%.

Entretanto, apesar de haver uma coerência entre os resultados obtidos através do modelo e aqueles obtidos experimentalmente, no que diz respeito à prevalência da MOD como principal complexante para a maioria das amostras (Tabela 12), os valores percentuais obtidos através da aplicação do modelo superestimam os teores de cobre complexado, ao mesmo tempo em que apontam para quantidades desprezíveis de Cu lábil, inferiores a 0,001%, para todas as amostras. O modelo traz como resultado uma distribuição de praticamente todo o cobre dissolvido presente na amostra entre as formas complexadas Cu-MOD e CuS. As porcentagens obtidas para as formas complexadas através de cálculos utilizando o programa MineqL+ são bem mais elevadas do que aquelas obtidas experimentalmente, conforme mostrado anteriormente na Tabela 8 (página 56), em especial para CuS.

Tabela 12. Resultados para a especiação do cobre através do Programa MineqL+ versão 4.5

ESPÉCIES	RIO BELÉM*				RIO IGUAÇU*			RIO BARIGÜI*			RIO IRAÍ*		
	Ver	Out	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim	Ver	Inv	Prim
Cu^{2+}	6E-4	6E-4	3E-4	5E-4	3E-4	7E-4	2E-3	2E-4	1E-5	1E-5	4E-4	5E-4	2E-3
CuS	16,1	9,88	47,0	84,7	20,9	87,7	81,8	55,6	0,91	10,1	31,1	17,2	36,04
Cu-MOD	83,8	90,1	52,3	15,3	79,1	12,2	18,1	44,4	99,1	89,8	68,8	82,7	63,95
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{Cu}(\text{OH})_3^{1-}$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	3E-4	3E-4	3E-4	7E-4	1E-4	2E-4	1E-3	2E-4	2E-5	<1E-5	5E-5	<1E-5	2E-3
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$	1E-4	<1E-5	1E-5	5E-5	<1E-5	<1E-5	5E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	6E-5
CuHCO_3^+	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	2E-5
CuCl_3^-	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{CuCl}_2(\text{aq})$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
CuCl_4^{2-}	<1E-4	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
CuCl^+	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{CuCO}_3(\text{aq})$	<1E-5	2E-4	3E-4	1E-3	6E-5	6E-5	1E-3	2E-4	2E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	2E-3
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5	<1E-5
CuNO_3^+	<1E-5	2E-4	1E-4	2E-4	9E-5	2E-4	4E-4	6E-5	<1E-5	<1E-5	1E-4	2E-4	7E-4

* Valores expressos em %

Entre os fatores que determinam essa diferença deve-se salientar a disponibilidade no meio natural de outros metais que disputam com o cobre os sítios de ligação da MOD, e também podem formar complexos com o sulfeto. Por outro lado, a relação de complexos considerados pelo programa MineqL+ está longe do esgotamento, visto que alguns ainda não foram incorporados. Neste caso, se estes complexos forem significativos em uma dada situação (Twiss, 1996), então as previsões do modelo poderão ser errôneas.

Além disso, as constantes empregadas neste trabalho para os complexos Cu-MOD foram constantes de estabilidade condicional, enquanto que o programa é alimentado em seu banco de dados com constantes de formação, e isto pode levar a erros. E ainda, modelos de especiação baseados no equilíbrio químico, como o MineqL+, supõem as constantes de formação expressas em diluição infinita. De acordo com as concentrações iônicas especificadas pelo usuário, o programa contabilizará a força iônica e ajustará a constante de formação de acordo com esse valor (Twiss *et al.*, 2000).

Por outro lado, a questão da definição do que é dissolvido para este estudo, como discutido anteriormente, refere-se à porção filtrada em uma membrana de 0,45 μm , o que permite supor a presença de material coloidal complexante presente na fração dissolvida, e que não é considerado no programa.

Todas as constantes de formação nos dados do MineqL+ são validadas a uma temperatura de 25°C. Para inserir uma nova constante que tenha sido obtida em temperaturas diferentes, o valor de log K pode ser corrigido usando a mudança de entalpia. Igualmente, para realizar os cálculos de especiação em temperaturas diferentes de 25°C, todas as mudanças específicas de entalpia para as reações envolvidas devem ser conhecidas (Twiss *et al.*, 2000).

Finalmente, outro importante aspecto com relação aos resultados obtidos a partir do programa MineqL+ é a cinética das reações. O modelo pode prever concentrações no equilíbrio, mas não fornece a indicação do tempo necessário para atingir esse equilíbrio. O tempo “suficiente” para uma solução alcançar o equilíbrio dependerá da natureza dos ligantes usados, sua tendência para formar complexos, a concentração de cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} e a dureza dos complexos formados, entre outros. (Hering e Morel, 1988).

A complexidade das amostras que, via de regra, também impõe desafios ao trabalho experimental, tornou difícil a tarefa de reproduzir uma composição que realmente representasse o corpo aquático estudado. Os resultados, entretanto, apontam

para a mesma tendência verificada a partir dos dados experimentais, indicando que a MOD é o principal agente de complexação para o cobre em águas superficiais, mas que os sulfetos solúveis também têm um papel representativo nestes ambientes quanto à especiação do cobre. A capacidade de complexação das espécies presentes nas águas em estudo frente ao cobre, depende das características de cada corpo aquático e sofre a influência de aspectos de natureza antrópica.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram elucidar importantes aspectos que governam a especiação do cobre em rios localizados em uma região urbana altamente influenciada pelas atividades antropogênicas.

A metodologia implantada neste trabalho para determinação da complexação de cobre por sulfetos em águas naturais, através de titulação ácida e do uso de métodos voltamétricos, mostrou-se adequada para os objetivos pretendidos. O sulfeto de cobre foi identificado e quantificado em águas superficiais empregando-se VRCOQ, com eletrodo de mercúrio de gota pendente, em diferentes valores de pH, empregando-se curvas analíticas.

Os resultados mostraram que o sulfeto é um importante ligante para cobre e desempenha papel significativo na sua especiação, mesmo em águas que possuam teores de oxigênio em conformidade com a legislação ($>5\text{mg L}^{-1}$). Tornou-se evidente uma estreita relação entre a concentração de CuS e os níveis de interferência antrópica nos ambientes estudados.

A partir da determinação de parâmetros aquáticos, foi possível diferenciar os rios estudados com relação aos seus níveis de impactação, verificando-se que as amostras coletadas em pontos à jusante e na cidade de Curitiba apresentaram-se afetadas, principalmente, pelo aporte de efluentes decorrentes da expansão urbana sobre a bacia. Quanto à distribuição do cobre nos rios estudados observou-se maior transferência deste metal da fração dissolvida para o material particulado em função grau de deterioração das águas dos rios.

Os dados obtidos apontam para algumas características dos rios analisados. Foi evidenciado que os Rios Iguaçu e Belém apresentam as menores concentrações de OD e, em contrapartida, as maiores porcentagens de complexos solúveis de sulfeto de cobre. Também são mais elevados nesses rios os teores de alcalinidade e cloreto e há

maior concentração de SST e de cobre particulado, quando comparados com as demais amostras analisadas. Por outro lado, os rios Barigüi e Iraí têm, de forma geral, maiores porcentagens de cobre na fração dissolvida e concentrações inferiores de cobre associado ao material particulado. As concentrações de OD determinadas para os dois últimos estão em torno de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, e mesmo assim, em concentrações consideradas apropriadas, a porcentagem do cobre dissolvido ligado ao sulfeto chegou a 39%. A influência dos sulfetos foi maior em ambientes mais impactados e que apresentaram os menores valores de OD. Entretanto, foi mostrado que estes ligantes podem contribuir para a complexação de cobre mesmo em sistemas aquáticos ricos em oxigênio.

A avaliação dos coeficientes de partição (K_D) em função do teor de SST para os rios sugere uma maior concentração de compostos coloidais para as amostras dos rios Barigüi e Iraí. Nestes rios, acredita-se que a maior concentração de cobre na fração dissolvida pode estar associada à presença de colóides em quantidades superiores nesta fração. No caso dos rios Belém e Iguaçu acredita-se que grande parte do material coloidal possa ter sido transferido para a fração particulada por meio da formação de agregados constituídos de partículas inorgânicas recobertas pela matéria orgânica dissolvida. A fração lábil para todos os corpos de água foi bastante reduzida indicando que, mesmo nas águas do Rio Iguaçu onde as concentrações de cobre total recuperável foram superiores, a presença da matéria orgânica dissolvida, de sulfetos e de sólidos em suspensão promoveu uma redução nas concentrações biodisponíveis através de processos de complexação/adsorção.

A avaliação por espectroscopia de fluorescência molecular permitiu a diferenciação da MOD presente nos rios estudados em termos de composição, possibilitando a identificação de diferentes estruturas orgânicas presentes nas amostras destes corpos aquáticos. Através de procedimento de titulação das amostras com Cu^{2+} foi possível diferenciar a capacidade de complexação da MOD tendo por base as diferentes estruturas orgânicas presentes na sua composição, avaliadas pela supressão da fluorescência molecular. As amostras com menor concentração relativa de cobre na forma lábil foram aquelas com teores mais elevados de substância húmicas.

O emprego do programa MineqL+ neste trabalho foi importante para complementar as discussões acerca da especiação do cobre e do seu comportamento frente aos ligantes em um sistema aquático. Tendo em vista os resultados obtidos, foi possível enfatizar a influência da complexidade do meio aquático natural sobre a especiação deste metal.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Abril G.; Frankignoulle, M. Nitrogen-alkalinity interactions in the highly polluted Scheldt basin (Belgium). *Water Res.* 35, 3:844-850, 2001.
- Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V.; Agostinho Neto, A.; Aranha, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Quím. Nova.* 27, 5:813-817, 2004.
- Allen, H.E. Importance of Clean Techniques and speciation in assessing water quality for metals. *Hum. and Ecol. Risk Assessment.* 6:989-1002, 2000.
- Allen, H.E., The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality standards. *Sci.Total Environ.*, 134:23-45, 1993.
- Aleixo, L.M. *Voltametria: conceitos e técnicas*. Disponível em: <http://www.chemkeys.com.br>. Acesso em: 29/07/2003.
- Amigo, N. A. de. *Propriedade das normas de lançamento de esgoto*. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 92 p., 1998.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington. 19th ed., 1995.
- Araújo, A. B.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Quím. Nova,* 25, 6b:1103-1107, 2002.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for copper*. Syracuse: US Department of Commerce, 1990.
- Baird, C. *Química Ambiental*. 2ed. Trad. Recio, M.A.L. e Carrera, L.C.M., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- Bassett, R.L. e Melchior, D.C. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington, 1990.
- Benoit, G.; Oktay-Marshall, S. D.; Cantu II, A.; Hood, E. M.; Coleman, C. H.; Corapcioglu, M. O.; Santschi, P. H. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* 45:307-336, 1994.
- Benoit, G.; Hunter, K. S.; Rozan, T. F. Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters. *Anal. Chem.* 69:1006-1011, 1997.
- Bianchini, A.; Bowles, K. C. Metal sulfides in oxygenated aquatic systems: implications for the biotic ligand model. *Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.* 133:51-64, 2002.
- Bila, D. M.; Dezotti, M. Pharmaceutical drugs in the environment. *Quím. Nova,* 26, 4:523-530, 2003.
- Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R.; Gonçalves, M. D. S. S. Copper complexation with soluble and surface freshwaters ligands. *Electroanal.* 14, 24:1713-1721, 2002.
- Bowles K.C.; Ernste M.J.; Kramer J.R. Trace sulfide determination in oxic freshwaters. *Anal. Chim.Acta.* 477, 1:113-124, 2003.

- Braga, Benedito; Hespanhol, I.; Conejo, J. G.; Barros, M. T.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eige, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- Brown, V. M.; Shaw, T. L.; Shurben, D. G. Aspects of water quality and the toxicity of copper to rainbow trout. *Water Res.* 8:797-803, 1974.
- Brown, G. E.; Henrich, V. E.; Casey, W. H.; Clark, D. L.; Eggleston, C.; Felmy, A.; Goodman, D. W.; Gratzel, M.; Maciel, G.; McCarthy, M. I.; Nealson, K. H.; Sverjensky, D. A.; Toney, M. F.; Zachara, J. M. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chem. Rev.* 99:77-174, 1999.
- Brown, P. L.; Markich, S. J. Evaluation of the free ion activity model of metal-organism interaction: extension of the conceptual model. *Aqua. Tox.* 51:177-194, 2000.
- Cabaniss, S. E.; Shuman, M. S. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52:185-193, 1988.
- Campbell, P. C. G. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the freeion activity model. In: Tessier, A.; Turner, D. (Ed), *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley & Sons, Chichester, 45-102, 1995.
- Campos, M.L.A.; Bendo, A.; Viel, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. *Quím. Nova*, 25, 5:808-813, 2002.
- Canterford, D.R.; Buchanan, A.S.; Bond, A.M. *Analytical Chemistry*, 75:1327-1331, 1973.
- Cao, J.; Lam, K. C.; Dawson, R. W.; Liu, W. X.; Tao, S. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu²⁺ by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. *Chemosphere* 54:507-514, 2004.
- Cheng, I.F.; Kariuki, S.; Morra, M. J.; Umiker, K.J. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. *Anal. Chim. Acta.* 442:277-285, 2001.
- Chen, J.; Gu, B.; LeBoeuf, E. J.; Pan, H.; Dai, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48:59-68, 2002.
- Chen, J.; LeBoeuf, E. J.; Dai, S.; Gu, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50:639-647, 2003.
- Chakoumakos, C.; Russo, R.C.; Thurston, R.V. Toxicity of copper to cutthroat trout (*Salmo clarki*) under different conditions of alkalinity, pH and hardness. *Environ. Sci. Technol.*, 13:213-219, 1979.
- COMEC. *Relatório ambiental da Região Metropolitana de Curitiba*, Governo do Estado do Paraná, Curitiba, 1997.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução Nº 357*, 2005.
- Cosovic, B.; Batina, N.E Ciglencecki, I. Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in eletrolyte solutions by a.c. voltammetry. *Anal. Chim. Acta.* 267:157-164, 1992.

- Cosovic, B.; Kodba, Z.; Ciglenecki, I. Sulfur species in Rogoznica Lake. *Mar.Chem.*, 53:101-110, 1996.
- CPTEC. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. Boletim de Informações Climáticas. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/>. Acesso em: 26/06/2004
- Cutter, G.A. e Oatts, T.J. Determination of dissolved sulfide and sedimentary sulfur speciation using chromatography-photoionization detection. *Anal. Chem.*, 59:717-721, 1987.
- Cutter, G.A.; Velinsky, D.J. Temporal variations of sedimentary sulfur in a Delaware salt marsh. *Mar. Chem.*, 23:311-327, 1988.
- Cutter, G.A.; Krahforst, C.F. Dissolved hydrogen sulfide in surface waters of the Western Atlantic. *Geophys. Res. Lett.*, 15:1393-1396, 1998.
- Donat, J.R.; Lao, K.A.; Bruland, K.W. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: a multi-method approach. *Anal. Chim. Acta.*, 284:547-571, 1994.
- Drever, J. I. *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 437 p., 1988.
- EPA. Errors found in speciation model. *Environ. Sci. Technol.*, 29:66a, 1995.
- Florence, T. M. The speciation of trace elements in waters. *Talanta* 29:345-364, 1982.
- Florian, D.; Knapp, G. High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis. *Anal. Chem.* 73:1515-1520, 2001.
- Frimmel, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *J. Contam. Hydrol.* 35:201-216, 1998.
- Gerringa, L. J. A.; Hummel, H.; Moerdijk-Poortvliet, T. C. W. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. *J. Sea Res.*, 40(3-4):193-203, 1998.
- Giblin, A.E. and R. K. Wieder. Sulphur cycling in marine and freshwater wetlands. In: *Sulphur Cycling on the Continents*, pp 85-117, Howarth, R.W., J.W.B. Stewart and M.V. Ivanov (eds), John Wiley and Sons, 1992.
- Goodyear, K.L.; McNeill, S. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: a review. *The Science of the Total Environment*, 229:1-19, 1999.
- Grassi, M.T.; Shi, B.; Allen, H. E. Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: Effects of pH, solids and organic mater. *Journal Braz. Chem. Soc.*, 11, 5: 516-524, 2000.
- Grassi, M.T.; Sodré, F.F. Copper speciation in Iguaçu River basin, at Curitiba's metropolitan region, Brazil, by ligand competition using DPASV. *Journal de Physique IV*, Les Ulis, 107, 5: 1283-1286, 2003.
- Grobler, D.G. Cooper poisoning in wild ruminants in the National Park: geobotanical and environmental investigation. *Onderstepoort J. Vest. Res.*, 66:81-93, 1999.
- Gundersen, P.; Steinnes, E., Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Res.* 37:307-318, 2003.

- Han, N.; Thompson, M. L., Copper-binding of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. *J. Environ. Qual.*, 28:939-944, 1999.
- Harris, D. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Tradução Riehl, C.A. da S. e Guarino, A.W.S., Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- Harsh, J. B.; Doner, H. E., Specific adsorption of copper on an hidroxy-aluminium-montmorillonite complex. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 48:1034-1040, 1984.
- Hering, J. G. ; Morel, F. M. M. , Humic acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.*, 22(10): 1234-1237, 1988.
- Howard, A.G., *Aquatic Environmental Chemistry*. New York: Oxford Science Publications, 1998.
- Howarth, R.S.; Sprague, J.B., Copper Lethality to Rainbow Trout in Waters of Various Hardness and pH. *Water Res.*, 12, 7: 455-462, 1978.
- Huang, C. P.; Rhoads, E. A.; Hao, O. J., Adsorption of Zn(II) onto hydrous aluminosilicates in the presence of EDTA. *Water Res.*, 22:1001-1006, 1988.
- Hunt, C.D., Accuracy in analysis: importance of clean metal sampling and analysis. *Metal in Surface Waters*. pp 107-131. Ann Arbor Press, Chelsea, MI., 1998.
- Ismaili, M. M.; Belin, C.; Lamotte, M.; Texier, H., Distribution et caractérisation par fluorescence de la matière organique dissoute dans les eaux de la Manche centrale. *Oceanologica Acta* 21(5):645-676, 1998.
- Jordao, C. P. ; Pereira, J. C. ; Brune, W. ; Braathen, P. C. Heavy Metal Dispersion from Industrial Wastes in the Vale do aço, Minas Gerais, Brazil. *Environ. Technol.*, 17:489-500, 1996.
- Kramer, J.R.; Adams, N. W. H. Silver speciation in wastewater effluent, surface waters, and porewaters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 12:2667-2673, 1999.
- Kümmerer, K.; Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45:957-969, 2001.
- Langmuir, D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. USA: Prentice-Hall, 1997.
- Lee, S. Z.; Allen, H. E.; Sparks, D. L.; Sanders, P. F.; Peijnenburg, W. J. G. M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.* 30:3418-3423, 1996.
- Leeuwen, H.P.V. Metal Speciation Dynamics and Bioavailability: Inert and labile complexes. *Environ., Sci. Technol.*, 33:3743-3748, 1999.
- Lin, C.; Lee, D.; Chen, W.; Lo, K. S. Fractionation of fulvic acids: characteristics and complexation with copper. *Environ. Pollut.* 87:181-187, 1995.
- Lloyd, J. B. F. Synchronized excitation of fluorescence emission spectra. *Nature Phys. Sci.* 231:64-65, 1971.
- Locke, D. C.; He, Y.; Zheng, Y. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of nanomolar levels of dissolved sulfide applicable to field analysis of groundwater. *Anal. Chim. Acta*, 459:209-217, 2002.

- Lu, Y.; Allen, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) – link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Res.* 36:5083-5101, 2002.
- Lu, Y.; Allen, H. E. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *Sci. Tot. Environ.* 277:119-132, 2001.
- Luoma, S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. *Sci. Total Environ.*, 28:1-22, 1983.
- Loux, N.T. *et al.* Chemical Speciation and Competitive Cationic Partitioning on a Sandy Aquifer Material. *Chem. Spec. Bioavail.*, 1:111-125, 1989.
- Luther III, G.W.; Tsamakis, E. Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean. *Mar. Chem.*, 27:165 -177, 1989.
- Luther III, G.W.; Rickard, D.; Theberge, S. M.; Oldroyd, A. Determination of metal (bi)sulfide stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environ., Sci. Technol.*, 30 (2):671-679, 1996.
- Luther III, G.W.; Theberge, S. M.; Farrenkopf, A.M. On the existence of free and metal complexed sulfide in the Arabian Sea and its oxygen minimum zone. *Deep-Sea Res. II*, 44, 6-7:1381-1390, 1997.
- Luther III, G. W.; Theberge, S. M.; Rickard, D. T. Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 19-20:3159-3169, 1999.
- Luther III, G.W.; Theberge, S. M.; Rozan, T. F.; Rickard, D.; Rowlands, C. C.; Oldroyd, A. Aqueous copper sulfide clusters as intermediates during copper sulfide formation. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3:394-402, 2002.
- Mansilla-Rivera, I.; Nriagu, J. O. Copper complexation and toxicity to phytoplankton in the Huron River, a Lake Erie tributary. *J. Great Lakes Res.* 29:105-115, 2003.
- Martell, A.E. *et al.*, *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database*. Vers. 5.0. US Department of Commerce, Gaithersburg, USA, 1998.
- Martinez, C. E.; McBride, M. B., Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 32:743-748, 1998.
- Martins, C. R.; Andrade, J. B. de. Atmospheric chemistry of sulfur (IV): emissions, aqueous phase reactions and environmental effects. *Quím. Nova*, 25, 2:259-272, 2002.
- Masini, J. C., Abate, G.; Lima, E. C.; Hanh, L. C.; Nakamura, M. S.; Lichtig, J.; Nagatomy, H. R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta* 364:223-233, 1998.
- McGeer, Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environ./Toxicol. Chem.*, 22:1017–1037, 2003.
- Meylan, S.; Odzak, N.; Behra, R.; Sigg, L. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Anal. Chim. Acta*, 510:91–100, 2004.

- Mitchell, G. Mapping hazard from urban non-point pollution: a screening model to support sustainable urban drainage planning. *J. Environ. Manage.* 74:1-9, 2005.
- Monk, P. M. S. *Fundamentals of electroanalytical chemistry*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2001.
- Moore *et al.* *Copper*. South Australia: National Environmental Department, Metal series, n.3, 1997
- Morel, F.M.M.; Rueter, J.G.; Anderson, D.M.; Guillard, R.R.L. Alquil: a chemically defined phytoplankton culture medium for trace metal studies. *J. Phycol.*, 15:135-141, 1979.
- Morel, F.M.M.; Westall, J.C.; O'Melia, C.R.; Morgan, J.J. Fate of Trace Metals in Los Angeles County Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 9:756-761, 1975.
- Müller, B. e Sigg, L. Interaction of Trace Metals with Natural Particle Surfaces: Comparison Between Adsorption Experiments and Field Measurements. *Aquatic. Sci.*, 52: 75-92, 1990.
- Müller F.L.L. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Mar. Chem.*, 52, 3:245-268, 1996.
- Mylon, S. E.; Hu, H.; Benoit, G. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (22): 4544-4548, 2001.
- Mylon, S. E.; Twining, B.S.; Fisher, N.S.; Benoit, G. Relating the speciation of Cd, Cu and Pb in two connecticut rivers with their uptake in algae. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 7:1261-1267, 2003.
- Namiesnik, J.; Sliwka-Kaszynska, M.; Kot-Wasik, A. Preservation and Storage of water samples. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, 33(I):31-44, 2003.
- Nieke, B.; Reuter, R.; Heuermann, R.; Wang, H.; Babin, M.; Therriault, J. C. Light absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), in the St. Lawrence Estuary (Case 2 waters). *Continental Shelf Res.* 17(3):235-252, 1997.
- [OHM/TADS] Oil and Hazardous materials. *Copper*. Englewood: Micromedex, 2000.
- Pagenkopf, G.K.; Russo, R.C.; Thurston, R.V. Effect of complexation on toxicity of copper to fishes. *Journal of the fisheries board of Canada*, 31, 4:462-465, 1974.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31(12):1765-1781, 2000.
- Peart, M. R., Walling, D. E. Fingerprinting sediment sources: The example of a drainage basin in Devon, UK (ed. Hadley, R.F.), *Drainage Basin Sediment Delivery*, IAHS Pub., 159:41-45, 1986.
- Pedrozo, M.F. M.; Lima, I.V. *Ecotoxicologia do cobre e seus compostos*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001.
- Perdue, E.M.; Reuter, J. H.; Ghosal, M. The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44:1841-1851, 1980.

- Peuravuori, J.; Koivikko, R.; Pihlaja, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Wat. Res.* 36: 4552-4562, 2002.
- Powell, H. K. J.; Fenton, E. Size fractionation of humic substances: Effect on protonation and metal binding properties. *Anal. Chim. Acta*, 334:27-38, 1996.
- Prestes, E. C.; Anjos, V. E.; Sodré, F.F.; Grassi, M.T. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(1), 53-60, 2006.
- Price, N.M.; Harrison, G.I.; Hering, J.G.; Hudson, R.J.; Nirel, P.M.V.; Palenik, B.; Morel, F.M.M. Preparation and chemistry of the artificial algal culture medium Aquil. *Biol. Oceanogr.*, 6:443-461, 1991.
- Pullin, M. J.; Cabaniss, S. E. Rank Analysis of the pH Dependent Synchronous Fluorescence Spectra of Six Standard Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 29:1460-1467, 1995.
- Radford-Knoery, J.; Cutter, G.A. Determination of carbonyl sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem.*, 65:976-982, 1994.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H. *Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas*. Editora Unesp, São Paulo, 2003. 120p.
- Rodriguez, A.F. Os caminhos das águas. *Agroanalysis*, 18, 3:23-26, 1998.
- Rozan, T. F.; Benoit, G.; Luther III, G. W. Measuring metal sulfide complexes in oxic river waters with square wave voltammetry. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 17:3021-3026, 1999a.
- Rozan, T. F.; Benoit, G.; Marsh, H.; Chin, Y.P. Intercomparison of DPASV and ISE for the Measurement of Cu Complexation Characteristics of NOM in Freshwater. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 10:1766-1770, 1999b.
- Rozan, T. F.; Benoit, G. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63:113-127, 1999a.
- Rozan, T.F.; Benoit, G. Geochemical factors controlling free Cu ion concentration in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3311-3319, 1999b.
- Rozan, T. F.; Lassman, M. E.; Ridge, D. P.; Luther, G. W. Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature*, 406:879-882, 2000.
- Ruzic, I. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Anal. Chim. Acta*, 140 (1): 99-113, 1982.
- Ryan, D. K.; Thompson, C. P.; Weber, J. H. Comparison of Mn^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} binding to fulvic acid as measured by fluorescence quenching. *Can. J. Chem.* 61:1505-1509, 1983.
- Ryan, D. K.; Weber, J. H. A fluorescence quenching titration technique for the determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. *Anal. Chem.* 53:969-973, 1982.
- Santos, M. A. S. de P. *Qualidade da Água: estudo de casos*, Sistema Rio Grande X Sistema Rio Claro. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 13, Belo Horizonte: 1999.

- Schäfer, A. I.; Schwicker, U.; Fischer, M. M.; Fane, A. G.; Waite, T. D. Microfiltration of colloids and natural organic matter. *J. Membr. Sci.* 171:151-172, 2000.
- Schecher W. D.; McAvoy D. C. MINEQL+: A chemical equilibrium program for personal computers - User's manual. Hallowell, ME: *Environmental Research Software*, 1994.
- Seitz, R. Fluorescence methods for studying speciation of pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 1:79-83, 1981.
- Senesi, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part 1. The electron spin resonance approach. *Anal. Chim. Acta*, 232, 1:51-75, 1990a.
- Senesi, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part 2. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chim. Acta*, 232, 1:77-106, 1990b.
- Serkiz, S.M. *et al.*, Correcting errors in the thermodynamic database for the equilibrium speciation model, MINTEQA2, *Water Res.*, 30:1930-1933, 1996.
- Shi, B.; Sengupta, A. K. Selective alum recovery from clarifier sludge: a new two-step process using composite membranes. In: Water research for the new decade, 1991 *Annual Conference Proceedings*, American Water Works Association, Filadélfia, p23-27, 1991.
- Shi, B.; Allen, H.E.; Grassi, M.T. e Ma, H. Modeling copper partitioning in surface waters. *Water Res.*, 32, 12:307-318, 1998.
- Sigg, L. Partitioning of metals to suspended particles. In: Allen, H. E.; Garrison, A. W.; Luther III, G. W. (Ed), *Metals in surface waters*. Ann Arbor Press, Chelsea, p221-239, 1998.
- Silva, J. C. G. E.; Machado, A. A. S. C.; Oliveira, C. J. S.; Pinto, M. S. S. D. S. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III), and UO_2^{2+} . *Talanta* 45:1155-1165, 1998.
- Skoog, D.A.; West, D.M; Holler, F.J; Crouch, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8^a ed. Tradução: Grassi, M.T., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- Smith, R.M.; Martell, A.E. Critical Stability Constants. New York: Plenum, v. 1-5, 1974-1982.
- Smith, K.S. *Factors Influencing Metal Sorption onto Iron-Rich Sediments in Acid-Mine Drainage*. Tese de Doutorado. Escola de Minas, Colorado, USA, 1991.
- Sodré, F. F.; Costa, A. C. S.; Lenzi, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quim. Nova*, 24:324-330, 2001.
- Sodré, F.F.; Peralta-Zamora, P.G.; Grassi, M.T. Digestão Fotoquímica Assistida por Microondas, de Amostras de Águas Naturais: Aplicação em Estudos de Partição e Especificação do Cobre. *Quím. Nova*, 27, 5:695 -700, 2004.
- Sodré, F. F.; dos Anjos, V. E.; Prestes, E. C.; Grassi, M. T. Identification of copper sources in urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. *J. Environ. Monit.*, 7: 581-585, 2005.
- Sodré, F.F. Especificação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização. *Tese de doutorado*, UFPR, 2005.

- Sodré, F.F.; Grassi, M.T. Changes in copper speciation and geochemical fate in freshwaters following sewage discharges. *Water Air Soil Pollut. in press*, 2007a.
- Sodré, F.F.; Grassi, M.T. A synchronous fluorescence quenching approach to identifying seasonal and anthropogenic effects on copper complexation by dissolved organic matter. *J. Braz. Chem. Soc., in press*, 2007b.
- Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego. 1995.
- Sperling E.V. Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. *Bio*, 2(3):53-56, 1993.
- Stiff, M. J. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them. *Water Res.* 5, 8:585-599, 1971.
- Stum, W. *Chemistry of the solid water interface – processes at the mineral-water and particle-water-interface in natural systems*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992.
- Stum, W.; Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd ed, John Wiley & Sons, New York, NY, 1996.
- SUDERHSA. *Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná*. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Paraná, 1997.
- Sukola, K.; Wang, F.; Tessier, A. Metal-sulfide species in oxic waters. *Anal. Chim. Acta*, 528, 2: 183-195, 2005.
- Sunda W.; Guillard, R.R.L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.*, 34, 4:511-529, 1976.
- Takács, M.; Alberts, J. J.; Egeberg, P. K. Characterization of natural organic matter from eight Norwegian surface waters: proton and copper binding. *Environ. Intern.*, 25(2-3):315-323, 1999.
- Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.; Muntau, H.; van Leeuwen, H.P.; Lobińskry, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.* 72, 8:1453-1470, 2000.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F.L. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. McGraw Hill, New York, 1991.
- Turner, J.A.; Abel, R.H.; Osteryoung, R.A. Formation of an insoluble mercury sulfide film. *Analytical Chemistry*, 17:1343-1347, 1975.
- Twiss, M. R; Errecalde, O.; Fortin, C.; Campbell, P. G. C; Jumarie, C.; Denizeau, F.; Berkelaar, E.; Hale, B.; van Rees, K. Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. *Chem. Spec. Bioavail.* 13:9-24, 2001.
- Twiss, M. R; Errecalde, O.; Fortin, C.; Campbell, P. G. C; Jumarie, C.; Denizeau, F.; Berkelaar, E.; Hale, B.; van Rees, K. Guidelines for studies of metal bioavailability and toxicity – why metal speciation should be considered and how! Metal Speciation Studies, Version 6 – Mar, 2000.

- Ueno, M.; Oliveira, J.P. de. Caracterização físico-química e microbiológica da água tratada e residual de uma indústria de alumínio: estudo de caso. *Biociências*. 10(3):121-128, 2004.
- U.S.EPA Method 1669 – *Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria levels*. Office of Water Eng. and Analysis Division, Washington, DC, 1996.
- van den Berg, C.M.G., Kramer, J.R. Determination of complexing capacities and conditional stability constants for copper in natural waters using MnO. *Anal. Chim. Acta*, 106:113-120, 1979.
- van den Berg, C. M. G. *Chemical Oceanography*; Riley, J. P., Academic Press, London, 1988.
- Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Verlag, 2001.
- Vasconcelos, M. T. S. D; Leal, M. F. C; van den Berg, C. M. G. Influence of the nature of the exudates released by different marine algae on the growth, trace metal uptake and exudation of *Emiliania huxleyi* in natural seawater. *Mar. Chem.*, 77:187-210, 2002.
- Velasquez, I. B.; Jacinto, G. S.; Valera, F. S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila Bay, Philippines. *Mar. Pollut. Bulletin*. 45:210-217, 2002.
- Verbanck, M.; Vanderborght, J. P.; Wollast, R. Major ion content of urban wastewater: An assessment of per capita loading. *Res. J. Water Pollut Control Fed*. 61:1722-1728, 1994.
- Vitti, G.C. *Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta*. Funep, UNESP, Jaboticabal, 1988.
- von Sperling M. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. *Wat. Sci. Technol.*, 33, 3:59-72, 1996.
- Waite, T.D. *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. Batley Ed., pp.117-184, CRC Press, FL, 1989.
- Warren, L. A.; Haack, E. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Sci. Reviews*; 54:261-320, 2001.
- Webster, J. G.; Swedlund, P. J.; Webster, K. S. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxy sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 32:1361-1368, 1998.
- Westall, J.C. Modeling of the Association of Metal Ions with Heterogeneous Environmental Sorbents. *Materials Research Soc. Symp. Proc.* 353:937-950, 1995.
- Westall, J.C.; Cernik, M.; Borkovec, M. Modeling Metal Speciation in Aquatic Systems. In: Allen, H. E. *et al. Metals in Surface Waters*, USA: Ann Arbor Press, 1998.
- Westerhoff, P.; Anning, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *J. Hydrology*, 236, 3:202-222, 2000.
- Whitehouse, B. G.; Yeats, P. A.; Strain, P. M. Cross-flow filtration of colloids from aquatic environments. *Limnol. Oceanogr.* 35:1368-1375, 1990.
- [WHO] *World Health Organization*. Cooper. Geneva: WHO, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

- Windom, H. L.; Byrd T.; Smith R.G.; Huan F. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's river. *Wat. Res.*, 28:1921-1931, 1991.
- Witters, H. E. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 41:90-95, 1998.
- Wu, J. S.; Allan, C. J.; Saunders, W. L.; Evett, J. B. Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. *J. Environ. Eng.* 124: 584-592, 1998
- Xue, H. B; Sigg, L. Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water. *Anal. Chim. Acta* 363:249-259, 1998.
- Zachara, J. M.; Resch, C. T.; Smith, S. C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:533-566, 1994.
- Zhang, J.; Millero, F.J.; Investigation of metal sulfide complexes in seawater using cathodic stripping square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 284: 497-504, 1994.
- Zsolnay, A. Dissolved organic matter: artifacts, definitions, and functions. *Geoderma*. 113:187-209, 2003.
- Zuyi, T.; Taiwei, C.; Jinzhou, D.; XiongXing, D.; Yingjie, G. Effect of fulvic acids on sorption of U(IV), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Appl Geochem*, 15(2):145-151, 2000.